

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

ISPITIVANJE KOROZIJE TRAKA CuAlNi LEGURE
DOBIVENE BRZIM HLAĐENJEM U NaCl OTOPINI

ZAVRŠNI RAD

Ines Garvanović

Matični broj: 1472

Split, srpanj 2018.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
STRUČNI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

ISPITIVANJE KOROZIJE TRAKA CuAlNi LEGURE
DOBIVENE BRZIM HLAĐENJEM U NaCl OTOPINI

ZAVRŠNI RAD

Ines Garvanović

Matični broj: 1472

Split, srpanj 2018.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
PROFESSIONAL STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

INVESTIGATION OF CORROSION BEHAVIOR OF CuAlNi
ALLOY RIBONS MADE BY RAPID SOLIDIFICATION IN
NaCl SOLUTION

BACHELOR THESIS

Ines Garvanović

Parent number: 1472

Split, July 2018.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijско-tehnološki fakultet u Splitu
Studij: Stručni studij kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na III. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta.
Mentor: Izv. prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović
Pomoć pri izradi:

ISPITIVANJE KOROZIJE TRAKA CuAlNi LEGURE DOBIVENE BRZIM HLAĐENJEM U NaCl OTOPINI

Ines Garvanović, 1472

Sažetak:

Korozijsko ponašanje CuAlNi traka dobivenih naglim hlađenjem ispitano je u 0,9 % NaCl otopini (pH = 7,4) pri temperaturama 24, 37 i 50 °C. Također je ispitan i utjecaj koncentracije kloridnih iona na koroziju traka Cu-Al-Ni u 0,1 % i 1,5 % otopini NaCl.

Mjerenja su provedena elektrokemijskim metodama kao što su praćenje potencijala otvorenog strujnog kruga, metodama linearne i potenciodinamičke polarizacije. Rezultati ispitivanja su pokazali da povećanje koncentracije kloridnih iona i temperature elektrolita dovodi do porasta gustoće korozijske struje i smanjenja vrijednosti polarizacijskog otpora što ukazuje na veći korozijski napad na CuAlNi leguru.

Mikroskopske snimke su ukazale na značajna oštećenja na površini CuAlNi legure uzrokovana jamičastom korozijom. SEM snimke površine CuAlNi elektroda su potvrdile da s povećanjem koncentracije kloridnih iona dolazi do većeg korozijskog napada. EDS analiza ukazala je na dominantan postotak bakra, klora i kisika na površini što ukazuje na formiranje bakrovih oksida i klorida kao glavnih produkata korozije na površini. Mali postotak aluminija ukazuje na njegovu raspodjelu u obliku aluminijeva oksida i klorida u površinskom sloju.

Ključne riječi: legure s prisjetljivosti oblika, CuAlNi legura, korozija, elektrokemijske metode, SEM/EDS analiza

Rad sadrži: 42 stranice, 34 slike, 4 tablice i 30 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. prof. dr. sc. Senka Gudić	predsjednik
2. izv. prof. dr. sc. Sandra Svilović	član
3. izv. prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović	član-mentor

Datum obrane:

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENT CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Study: Professional Study of Chemical Technology

Scientific area: Technical sciences

Scientific field: Chemical engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology session no. III.

Mentor: Ph.D. Ladislav Vrsalović, Associate Professor

Technical assistance:

INVESTIGATION OF CORROSION BEHAVIOR OF CuAlNi ALLOY RIBBONS MADE BY RAPID SOLIDIFICATION IN NaCl SOLUTION

Ines Garvanović, 1472

Abstract:

The corrosion behavior of the CuAlNi alloy ribbons obtained by rapid solidification was investigated in 0.9 % NaCl solution (pH 7.4) at temperatures of 24, 37 and 50 °C. The influence of chloride ions concentration on corrosion of CuAlNi ribbons has also been investigated in 0.1% and 1.5% NaCl solution. Measurements have been performed by electrochemical methods such as monitoring the open circuit potential, linear and potentiodynamic polarization methods. Results of the investigations have shown that increase in chloride concentration and electrolyte temperature leads to increase the corrosion current density and decrease the polarization resistance values which mean higher corrosion attack on CuAlNi alloy.

Microscopic images have shown significant pitting corrosion damages on the CuAlNi alloy surface. Increasing the electrolyte temperature increases the surface damages of the electrode due to more intense corrosion. SEM surface images of CuAlNi electrodes have confirmed that with elevation of chloride concentration a more intense corrosion attack occurs. EDS surface analysis indicated dominant percentage of copper, chlorine and oxygen on the surface, indicating the formation of copper oxide and chloride as the major corrosion products on the surface. The presence of a small percentage of aluminum indicates its distribution in the form of aluminum oxide and chloride in the surface layer.

Keywords: shape memory alloy, CuAlNi alloy, corrosion, electrochemical methods, SEM/EDS analysis

Thesis contains: 42 pages, 34 pictures, 4 tables and 30 references

Origin in: Croatian

Defence committee:

1. Ph. D. Senka Gudić, Full Professor	chair person
2. Ph. D. Sandra Svilović, Associate Professor	member
3. Ph. D. Ladislav Vrsalović, Associate Professor	supervisor

Defence date:

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

Ovaj rad je financirala Hrvatska zaklada za znanost projektom IP-2014-09-3405.

Završni rad je izrađen na Zavodu za elektrokemiju i zaštitu materijala, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Ladislava Vrsalovića u razdoblju od travnja do svibnja 2018.

Veliku zahvalnost, u prvom redu, dugujem mentoru izv. prof. dr. sc. Ladislavu Vrsaloviću na savjetima, objašnjenjima i pomoći koju mi je pružio prilikom izrade ovog rada. Zahvaljujem se i izv. prof. dr. sc. Stjepanu Kožuhu na pomoći prilikom ispitivanja elektronskim mikroskopom. Također se želim zahvaliti i prof. dr. sc. Mirku Gojiću, voditelju projekta IP-2014-09-3405 na pomoći i susretljivosti pri realizaciji ispitivanja površine uzoraka SEM/EDS analizom, koja su se izvodila na Metalurškom fakultetu u Sisku. Zahvaljujem se i svim djelatnicima Kemijsko-tehnološkog i Metalurškog fakulteta koji su na bilo koji način pomogli pri realizaciji ovog ispitivanja. Posebno se zahvaljujem obitelji i prijateljima koji su mi bili velika potpora tijekom studija.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Provesti ispitivanja korozijskog ponašanja traka legure CuAlNi dobivene *melt spinning* metodom u 0,9 % NaCl otopini deaeriranoj s Ar. Ispitivanja provesti na temperaturama elektrolita od 24 °C, 37 °C i 50 °C. Također ispitati i utjecaj koncentracije elektrolita na korozijsku otpornost legure mjerenjima u 0,1 % i 1,5 % otopini NaCl, pri 37 °C. Pri ispitivanju koristiti metodu mjerenja otvorenog strujnog kruga, metodu linearne polarizacije i potenciodinamičku polarizacijsku metodu.
2. Nakon elektrokemijskih ispitivanja elektrode osušiti i fotografirati njihove površine digitalnim fotoaparatom u makro načinu snimanja kao i pod svjetlosnim mikroskopom uz uvećanje 50 puta.
3. Napraviti SEM/EDS analizu površine ispitivanih uzorka.

SAŽETAK

Korozijsko ponašanje Cu-Al-Ni traka dobivenih naglim hlađenjem ispitano je u 0,9 % NaCl otopini ($\text{pH} = 7,4$) pri temperaturama 24, 37 i 50 °C. Također je ispitan i utjecaj koncentracije kloridnih iona na koroziju traka CuAlNi u 0,1 % i 1,5 % otopini NaCl.

Mjerenja su provedena elektrokemijskim metodama kao što su praćenje potencijala otvorenog strujnog kruga, metodama linearne i potenciodinamičke polarizacije. Rezultati ispitivanja su pokazali da povećanje koncentracije kloridnih iona i temperature elektrolita dovodi do porasta gustoće korozijske struje i smanjenja vrijednosti polarizacijskog otpora što ukazuje na veći korozijski napad na CuAlNi leguru.

Mikroskopske snimke su ukazale na značajna oštećenja na površini CuAlNi legure uzrokovana jamičastom korozijom. SEM snimke površine CuAlNi elektroda su potvrdile da s povećanjem koncentracije kloridnih iona dolazi do većeg korozijskog napada. EDS analiza ukazala je na dominantan postotak bakra, klora i kisika na površini što ukazuje na formiranje bakrovih oksida i klorida kao glavnih produkata korozije na površini. Mali postotak aluminijske ukazuje na njegovu raspodjelu u obliku aluminijskog oksida i klorida u površinskom sloju.

Ključne riječi: legure s prisjetljivosti oblika, CuAlNi legura, korozija, elektrokemijske metode, SEM/EDS analiza

ABSTRACT

The corrosion behavior of the CuAlNi alloy ribbons obtained by rapid solidification was investigated in 0.9 % NaCl solution (pH 7.4) at temperatures of 24, 37 and 50 °C. The influence of chloride ions concentration on corrosion of CuAlNi ribbons has also been investigated in 0.1 % and 1.5 % NaCl solution. Measurements have been performed by electrochemical methods such as monitoring the open circuit potential, linear and potentiodynamic polarization methods. Results of the investigations have shown that increase in chloride concentration and electrolyte temperature leads to increase the corrosion current density and decrease the polarization resistance values which mean higher corrosion attack on CuAlNi alloy.

Microscopic images have shown significant pitting corrosion damages on the CuAlNi alloy surface. Increasing the electrolyte temperature increases the surface damages of the electrode due to more intense corrosion. SEM surface images of CuAlNi electrodes have confirmed that with elevation of chloride concentration a more intense corrosion attack occurs. EDS surface analysis indicated dominant percentage of copper, chlorine and oxygen on the surface, indicating the formation of copper oxide and chloride as the major corrosion products on the surface. The presence of a small percentage of aluminum indicates its distribution in the form of aluminum oxide and chloride in the surface layer.

Keywords: shape memory alloys, CuAlNi alloy, corrosion, electrochemical methods, SEM/EDS analysis

Sadržaj

Uvod.....	1
1. Opći dio.....	2
1.1. Povijesni razvoj legura s efektom prisjetljivosti oblika	2
1.1.2. Svojstva legura s efektom prisjetljivosti oblika	3
1.1.3. NiTi legure	8
1.1.4. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra.....	9
1.1.5. Dobivanje legura s prisjetljivosti oblika na bazi bakra	11
1.1.6. Upotreba legura s prisjetljivosti oblika	12
1.2. Korozija metala	13
1.2.1. Korozijska otpornost legura bakra	16
1.3.1. Metode ispitivanja korozije metala	17
1.4. Eksperimentalne metode	18
1.4.1. Metoda linearne polarizacije	18
1.4.2. Potenciodinamička metoda	19
1.4.3. Pretražna elektronska mikroskopija	21
2. EKSPERIMENTALNI DIO.....	24
2.1. Priprema radne elektrode	24
2.2. Protuelektroda i referentna elektroda	25
2.3. Priprema otopina	25
2.4. Aparatura.....	25
2.5. Metode mjerenja	26
2.6. Rezultati	28
2.6.1. Praćenje potencijala otvorenog strujnog kruga	28
2.6.2. Mjerenje metodom linearne polarizacije	29
2.6.3. Rezultati potenciodinamičkih polarizacijskih ispitivanja.....	30
2.6.4. Rezultati ispitivanja stanja površine elektroda optičkim mikroskopom.....	31
2.6.5. Rezultati ispitivanja stanja površine elektroda pretražnom elektronskom	33
mikroskopijom i metodom difrakcije rendgenskih zraka.....	33
3. RASPRAVA	35
4. ZAKLJUČCI.....	39
5. LITERATURA.....	40

Uvod

Legure s efektom prisjetljivosti oblika (engl. *Shape Memory Alloy* (SMA)) jedinstvena su vrsta materijala tzv. “pametni materijali” koji imaju sposobnost promjene svoje mikrostrukture i svojstva pod utjecajem pobude iz okoline (temperature, mehaničkog naprezanja, kemijskog djelovanja, električnog ili magnetskog polja, svjetlosti i dr.).⁽¹⁾ Ove legure su privukle značajnu pozornost i interes zadnjih godina zbog jedinstvenih svojstava u odnosu na druge materijale koji se koriste u komercijalne svrhe. Glavne značajke materijala koji posjeduju svojstvo prisjetljivosti oblika uključuju: relativno veliku silu tijekom promjene oblika, relativno veliku deformaciju oblika s relativno malom promjenom temperature te dobru oblikovnost. Zbog ovih svojstava legure s efektom prisjetljivosti oblika danas se široko koriste u najrazličitijim inženjerskim primjenama kao što su elektrotehnika i računarstvo, robotika, zrakoplovna industrija, medicina i stomatologija.⁽¹⁾ NiTi legura, komercijalnog naziva Nitinol, najšire je primjenjivana legura s prisjetljivosti oblika, te se koristi u mnogim granama industrije kao što su: strojarstvo, elektrotehnika, a posebno medicina zbog svojih dobrih termoelektričnih i termomehaničkih svojstava i zbog biokompatibilnosti, pa je jedan od najčešćih materijala za izradu implantanata.⁽²⁾

Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra zbog svojih dobrih električnih i toplinskih svojstava, lakše proizvodnje kao i niže cijene dobra su alternativna opcija skupim NiTi legurama. Nedostatci ovih legura očituju se u slabijoj obradivosti i sklonosti prema krhkom lomu. SMA legure na bazi bakra se istražuju prvenstveno zbog ekonomičnije i lakše proizvodnje pogotovo korištenjem tehnika lijevanja i metalurgije praha. Također nemaju visoku razinu reaktivnosti koja zahtijeva posebne atmosferske uvjete u pećima tijekom taljenja kao u slučaju proizvodnje nitinola. SMA legure na bazi bakra imaju široko područje temperaturne transformacije, velik superelastični efekt, malu histerezu i visok kapacitet prigušenja vibracija. Sva ova poželjna svojstva su proširila potencijal primjene SMA legura na bazi bakra.⁽³⁾ Raznolika primjena ovih legura dovodi do njihova izlaganja različitim agresivnim sredinama koje mogu dovesti do nastanka korozijskih procesa i ugroziti postojanost ovih legura. Jedan od najčešćih korozijskih agensa u prirodi su kloridni ioni, pa su u ovom radu provedena ispitivanja korozijskog ponašanja legure CuAlNi u NaCl otopini.

1. Opći dio

1.1. Povijesni razvoj legura s efektom prisjetljivosti oblika

Preduvjet prema otkriću i razvoju legura s efektom prisjetljivosti oblika bilo je otkriće martenzitne strukture u čelicima 1890. godine za koje je zaslužan Adolf Martens. On je tada eksperimentirao s brzinama hlađenja čelika strukture austenita te je pri izrazito brzom hlađenju uočio faznu transformaciju austenita u izvitopereni i tvrdi paraeutektoid koji je po njemu nazvan martenzit. Martenzitna transformacija jedan je od najšire proučavanih metalurških fenomena tijekom 1900-ih godina. Ova transformacija smatrala se ireverzibilnom do 1932. godine kada je švedski kemičar Gustav Arne Ölander zapazio efekt prisjetljivosti oblika na leguri zlata i kadmija kod koje je uočeno da martenzitna faza može poprimiti oblik koji se s promjenom temperature mijenja. Reverzibilnu transformaciju martenzita prvi su objasnili Khandros i Kurdjumov 1949. godine eksperimentalnim opažanjem toplinski reverzibilne martenzitske strukture u CuZn i CuAl legurama. Njihovi rezultati zaokupili su interes mnogih istraživača premda praktična i industrijska primjena nije se mogla realizirati zbog visoke cijene materijala, kompleksnosti proizvodnje i nezadovoljavajućih mehaničkih svojstava. Komercijalizacija primjene legura s prisjetljivosti oblika omogućena je nakon što je otkriven efekt prisjetljivosti oblika kod NiTi legure 1963. godine. Nitinol legure su imale znatno bolja mehanička svojstva u usporedbi s do tada poznatim SMA legurama uz prihvatljivu cijenu proizvodnje.⁽²⁾

1970. godine u SAD-u su izrađene Cryofit cijevne spojnice od NiTi legure koje su služile za povezivanje cijevi u borbenim zrakoplovima. Glavna karakteristika ovih spojnica bila je niska temperatura fazne transformacije, pa su zbog toga cijevne spojnice čuvane u tekućem dušiku do ugradnje. Kasnije se ovaj problem pokušavao riješiti proizvodnjom novih legura, koje bi imale veću temperaturu histereze, te bi služile za popravke oštećenih dijelova u nuklearnim reaktorima. Komercijalna primjena NiTi legura razvijala se zbog sve veće potražnje za lakšim i kompaktnijim pokretačima, posebice u automobilskoj i zrakoplovnoj industriji, robotici i biomedicini.⁽³⁾

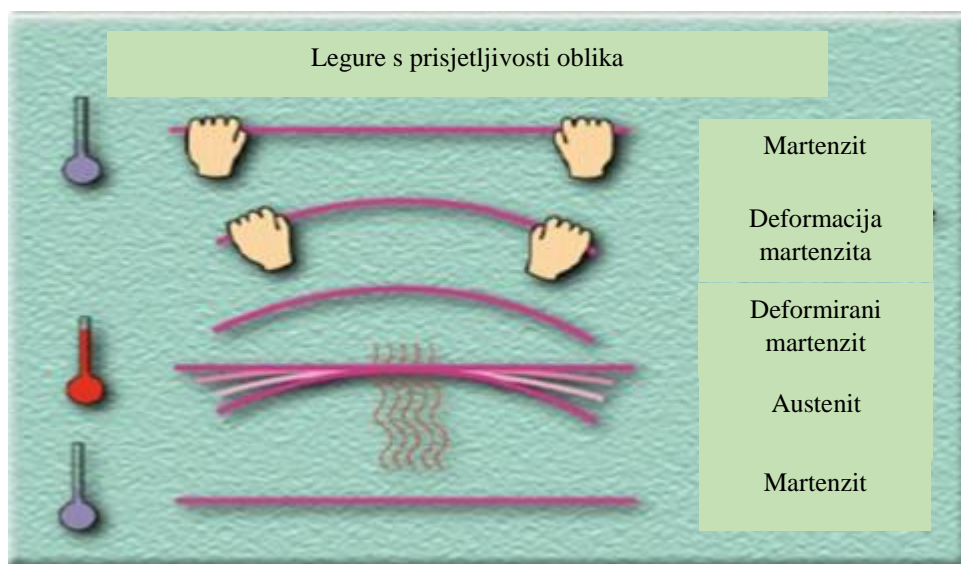
Sljedećih godina i dalje se proučavao mehanizam prisjetljivosti oblika, ali i njegova povezanost s termoelastičnom martenzitnom transformacijom u određenim legurama, te je

uočen još jedan efekt pod nazivom superelastičnost, koji je usko povezan s efektom prisjetljivosti oblika.⁽²⁾

U novije vrijeme razvijaju su legure koje imaju karakteristike slične legurama s prisjetljivosti oblika, ali mijenjaju oblik pod utjecajem magnetskog polja. Globalno tržište pametnih materijala je procijenjeno na oko 19,6 milijardi USD u 2010. godini. Do 2016. godine predviđen je rast preko 40 milijardi. USD sa složenom godišnjom stopom rasta (CAGR) od 12,8% između 2011. i 2016. godine.⁽³⁾

1.1.2. Svojstva legura s efektom prisjetljivosti oblika

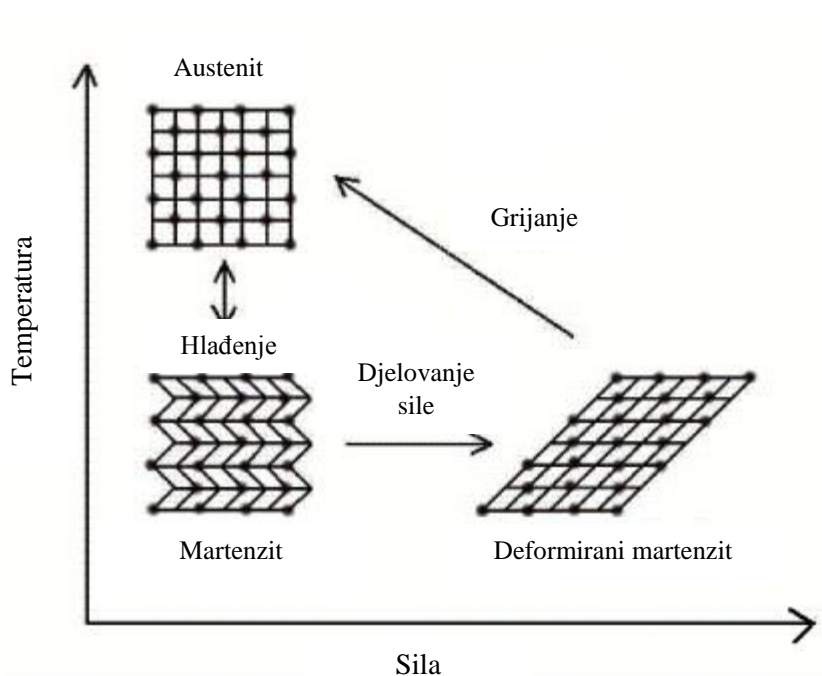
Legure s efektom prisjetljivosti oblika su jedinstvena skupina legura koje, kada su oblikovane u određeni oblik, mogu se vratiti u svoj početni oblik promjenom temperature. SMA imaju dvije stabilne faze: visokotemperaturnu austenitnu fazu (nazvanu prema engleskom metalurgu Williamu Chandleru Austenu), i niskotemperaturnu martenzitnu fazu (nazvanu prema njemačkom metalurgu Adolfu Martensu). Shematski prikaz promjena oblika pod utjecajem temperature prikazan je na slici 1.⁽⁴⁾



Slika 1. Transformacija legura s efektom prisjetljivosti oblika⁽⁴⁾

Glavna karakteristika legura s efektom prisjetljivosti oblika je pojava martenzitne fazne transformacije, koja predstavlja faznu promjenu između dvije čvrste faze, i uključuje preraspodjelu atoma unutar kristalne rešetke. Martenzitna transformacija je povezana s neelastičnom deformacijom kristalne rešetke bez uključenih difuzijskih procesa. Fazna

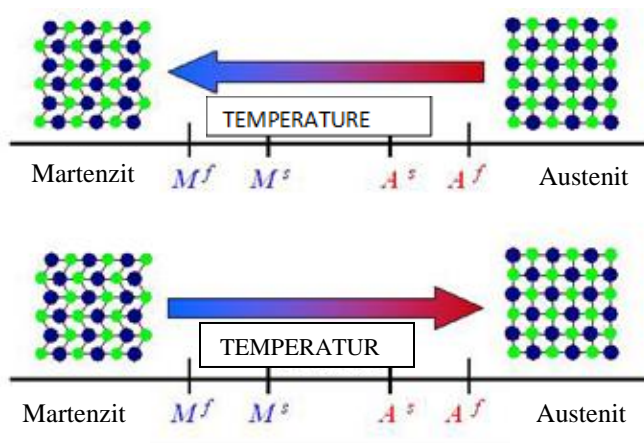
transformacija je rezultat združenog zajedničkog gibanja atoma na udaljenosti manjoj od parametra kristalne rešetke. Činjenica da se martenzitetna transformacija može dogoditi i pri niskim temperaturama, pri kojima atomska pokretljivost može biti veoma mala, rezultira transformacijom bez procesa difuzije, uslijed čega je martenzitetna fazna transformacija gotovo trenutna (prijelaz prvog reda). Termoelastični martenzitet razvija se iz visokotemperaturne austenitne faze (polazna faza). Legura se prvo hladi i prelazi u martenzitetnu fazu u kojem se legura može mehanički deformirati. Sve dok se održava niska temperatura legura ostaje deformirana, ali ako se materijal zagrije do određene temperature, martenzitetna struktura se transformira u austenitnu i legura se vraća u početni oblik. Taj ciklus je beskonačno ponovljiv i naziva se “slobodni oporavak”, a prikazan je na slici 2.⁽⁵⁾



Slika 2. Ciklus promjena strukture za SMA legure⁽⁵⁾

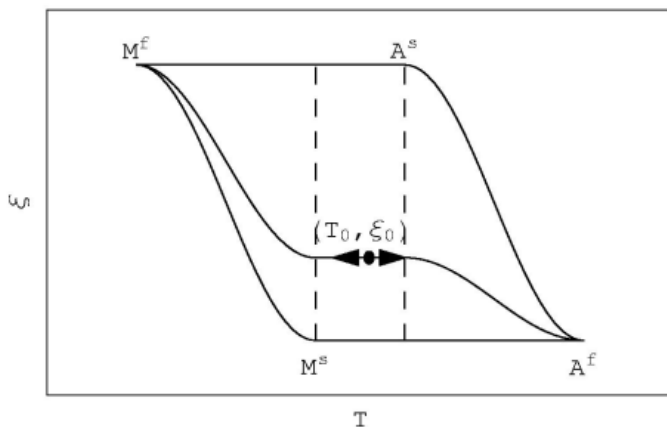
Prijelaz iz jedne faze u drugu ne događa se na nekoj određenoj temperaturi već u temperaturnom području koje može biti različito za svaki pojedini sustav. Hlađenjem materijala bez primjene vanjske sile dolazi do transformacije iz austenitne strukture u strukturu sparenog martenzita (engl. *twinned martensite*). Grijanjem ove strukture odvija se povratna fazna transformacija u austenit. Ovaj je proces prikazan na slici 3, na kojoj su definirane 4 kritične temperature: početna temperatura martenzitetne transformacije (M^s) pri kojoj počinje prijelaz iz austenitne u martenzitetnu strukturu, završna temperatura

martenzitinu transformaciju (M^f) pri kojoj je fazni prijelaz potpun i legura ima u potpunosti martenzitu fazu, početna temperatura austenitne transformacije (A^s) na kojoj počinje prijelaz martenzitinu u austenitnu strukturu, te konačna temperatura austenitne transformacije (A^f) koja predstavlja temperaturu na kojoj legura u potpunosti ima austenitnu strukturu.^(4,5)



Slika 3. Temperaturno inducirane fazne transformacije SMA legura bez djelovanja mehaničke sile⁽⁴⁾

Prilikom procesa transformacije austenita u martenzitu dolazi do pojave histereze jer se transformacije odvijaju na različitim temperaturama (slika 4.)⁽⁴⁾



Slika 4. Prikaz temperature martenzitinu transformacije i temperaturne histereze⁽⁴⁾

ξ - udio martenzita u materijalu

ξ_0 i T_0 – početni uvjeti pri kojima legura sadrži određeni postotak martenzita (ξ_0) i austenita ($1 - \xi_0$) pri temperature T_0 .

Transformacijske temperature (M^s , M^f , A^s , A^f) određuju se mjerenjima određenih fizikalnih svojstava kao funkcija temperature, jer se velik broj fizikalnih svojstava značajno mijenja na početku ili na kraju martenzitne transformacije. Ponašanje legura s efektom prisjetljivosti oblika određeno je s tri moguća efekta prisjetljivosti oblika:

- a) jednosmjerni efekt,
- b) dvosmjerni efekt,
- c) pseudoelastičnost.⁽⁶⁾

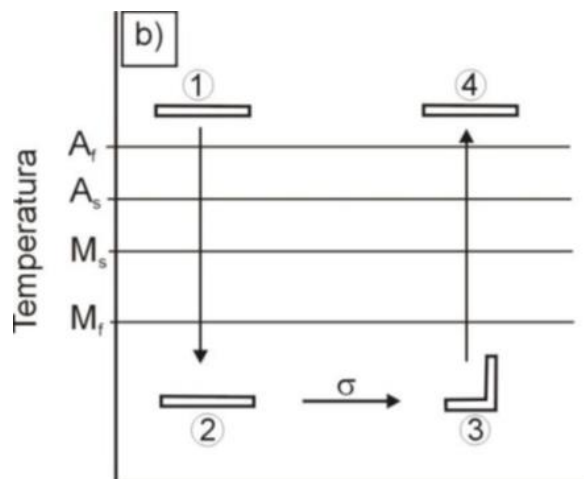
1.1.2.1. Termomehaničko ponašanje legura s prisjetljivosti oblika

Najvažniji oblici termomehaničkog ponašanja legura s prisjetljivosti oblika su pseudoelastičnost i efekt prisjetljivosti oblika.

Efekt prisjetljivosti oblika

a) Jednosmjerni efekt

Jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika specifičan je po tome što legura pamti samo oblik austenitne faze. Ako je legura u stanju samoprilagođavajućeg martenzita deformirana nekim mehaničkim opterećenjem, a zatim je rasterećena, legura će i dalje ostati deformirana.^(6,7) Ponovnim zagrijavanjem do temperature završetka austenitne transformacije, legura se vraća u svoj prvobitni oblik (slika 5.) Ovaj efekt naziva se jednosmjernim efektom prisjetljivosti oblika.

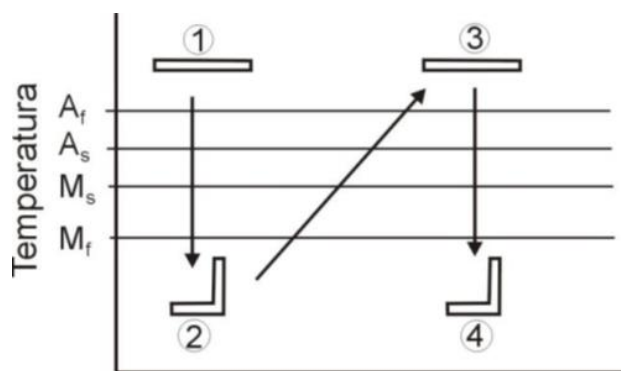


Slika 5. Shematski prikaz jednosmjernog efekta prisjetljivosti oblika⁽⁶⁾

b) Dvosmjerni efekt

Dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika omogućuje leguri promjenu njenog oblika između visokotemperaturnog i niskotemperaturnog oblika tijekom toplinskog ciklusa tj. zagrijavanja i hlađenja. Da bi legura mogla naučiti svoj željeni oblik, potrebno je provesti, tzv. „trening legure“, koji se može provesti na više načina, a jedan od načina treniranja legure je termomehaničko cikliranje legure (promjena oblika legure promjenom temperature).⁽⁷⁾

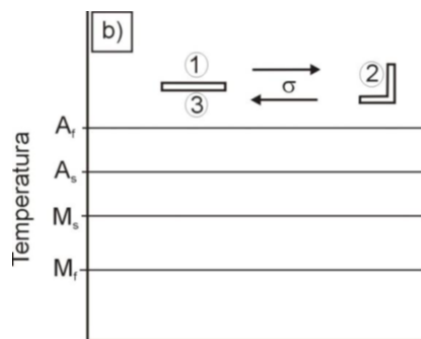
Postoji i metoda treninga gdje se primjenjuje naprezanje za stabilizaciju induciranog martenzita te dolazi do rasta precipitata γ -faze. Tako se prati deformacijsko polje koje može nastati ili nestati promjenom temperature.



Slika 6. Shematski prikaz dvosmjernog efekta prisjetljivosti oblika⁽⁷⁾

c) Pseudoelastičnost

Pseudoelastičnost se opisuje kao pojava nastanka martenzitne faze uz primjenu termomehaničkog opterećenja. Odvija se na temperaturama većim od temperature završetka austenitne transformacije i na tom području je austenitna faza stabilna. Termodinamičkim opterećenjem uz konstantu temperature iz austenitne faze nastaje inducirani martenzit i njegova struktura je stabilna samo uz konstantnu primjenu sile dok prestankom djelovanja sile prelazi u izvornu martenzitnu fazu. Shematski prikaz pseudoelastičnosti je prikazan na slici 7.⁽⁸⁾



Slika 7. Shematski prikaz pseudoelastičnosti⁽⁸⁾

1.1.3. NiTi legure

NiTi legure posjeduju najveću mogućnost oporavka od svih komercijalno dostupnih legura s prisjetljivošću oblika. Temperaturno područje u kojem dolazi do faznih promjena je od -200 °C do +100 °C, i može se podešavati promjenom odnosa Ni i Ti oko ekvi-atomskog odnosa 50 % Ni i 50 % Ti. Promjene u sustavu legure u iznosu od samo 0,1 atomskih postotaka jednog od elemenata dovode do promjena temperature transformacije za 20 °C ili više.⁽¹⁾ Zbog toga se proces proizvodnje ove legure mora vrlo precizno voditi. Sam proces proizvodnje NiTi legura sličan je proizvodnji drugih titanovih legura. Zbog velike reaktivnosti titana i sklonosti stvaranja oksida, karbida i nitrida taljenje se mora odvijati u vakuumu ili u inertnoj atmosferi. Primjenjuju se komercijalni postupci taljenja kao što su plazma, elektrolučno taljenje, vakuum-indukcijsko taljenje ili taljenje laserom. Klasične metode toplinske obrade (valjanje, izvlačenje, kovanje) mogu se izvoditi na zraku. Većina postupaka hladne obrade je primjenjiva na ove legure, ali je problem veoma brzo deformacijsko očvršćivanje zbog čega je neophodno često žarenje. Najšire korištena tehnika je izvlačenje žice. Žica ima izuzetno dobra površinska svojstva, a presjek od 0,05 mm se danas proizvodi rutinski. Neki uobičajeni procesi strojarske obrade su prilično problematični. Mehanička obrada ovih legura bušenjem i glodanjem zahtijeva specijalne alate. Ove legure osim efekta prisjetljivosti oblika i superelastičnosti, posjeduju visoku korozijsku otpornost, visoku otpornost na abraziju, dobra mehanička svojstva te biokompatibilnost.⁽⁴⁾ U tablici 1. dan je usporedni prikaz svojstava NiTi legure i čelika.⁽⁴⁾

Tablica 1. *Usporedba svojstava NiTi legure sa svojstvima konstrukcijskog čelika⁽⁴⁾*

Svojstvo	NiTi legura	Čelik
plastična deformacija	8 %	0,2 %
Youngov modul elastičnosti	8,7 E4 MPa (austenit) – 1.4-2.8 E4 MPa (martenzit)	2,07×10 ⁵ MPa
granica razvlačenja	200-700 MPa (austenit) – 70-140 MPa (martenzit)	248-517 MPa
vlačna čvrstoća	900 MPa (potpuno odžareno), - 2000 MP (hladno obrađeno)	448 -827 MPa
produljenje nakon loma	25-50 % (potpuno odžareno) 5-10 % (hladna obrađeno)	20 %
korozijska otpornost	izvrsna	dobra

1.1.4. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra

Legure na bazi bakra koje se komercijalno koriste su bakar-cink-aluminij, (CuZnAl) i bakar-aluminij-nikal (CuAlNi) ili njihove četverokomponentne modifikacije koje sadrže mangan, bor, cerij, kobalt, željezo, vanadij, titan i cirkonij, a koji se dodaju za poboljšanje mikrostrukture.⁽⁹⁾

Bakar-cink dvokomponentne legure su vrlo rastezljive, te u usporedbi s drugim legurama bakra pokazuju otpor prema prijelomu na granici zrna. Ove se legure mogu transformirati u stanje martenzita i ispod sobne temperature. Temperatura martenzitne transformacije se može podešavati promjenama u kemijskom sastavu legura, tako dodatak aluminija dvokomponentnoj leguri može znatno povećati temperaturu transformacije. Mijenjanje sastava aluminija između 5 i 10 mas. % može promijeniti početnu temperaturu martenzitne transformacije M^s od -180 do 100 °C. Međutim, nadređena faza pokazuje snažnu tendenciju razgradnje u svoje ravnotežne faze tijekom pregrijavanja ili starenja. Zbog toga su radne temperature obično ograničene na otprilike 100 °C. Temperature transformacije legura su izuzetno osjetljive na sastav, a budući da cink može biti izgubljen tijekom postupka taljenja, proces izrade legura zbog svih tih faktora mora biti strogo kontroliran.

CuZnAl legure su također jako osjetljive na postupke zagrijavanja čija brzina može dovesti do gašenja faze disocijacije ili promjene temperature transformiranja. Mehaničko je ponašanje ograničeno na razinu naprezanja od oko 200 MPa, zbog niskog kritičnog

smičnog naprezanja. Unutar operativnog raspona naprezanja legura pokazuje savršenu pseudoelastičnost, ali je napetosna transformacija ograničena na oko 3-4 %.⁽⁵⁾

CuAlNi legure su manje osjetljive na stabilizaciju i utjecaj starenja. Slično CuZnAl legurama, temperature transformacije bakar-aluminij-nikal legura mogu se mijenjati promjenom sadržaja aluminija ili nikla. Promjena sastava aluminija između 14-14,5 % može promijeniti početnu temperaturu martenzitne transformacije M^s od -140 °C do 100 °C. Relativna promjena temperature transformacije nije značajna i histereza ostaje konstantna. Ovu je leguru teže proizvesti stoga se mangan često dodaje da se poboljša rastezljivost, dok dodatak titana služi oplemenjivanju zrnaca legure. Međutim, primarno ograničenje CuAlNi sustava je slaba rastezljivost zbog prijeloma na granici zrna.⁽¹⁰⁾

Bakar-aluminij-berij legura, (CuAlBe, razvijena 1982. godine) je ispitivana posljednjih nekoliko godina. U posljednje vrijeme, nekoliko drugih legura na bazi bakra s efektom prisjetljivosti oblika su u razvoju poput bakar-aluminij-mangan, (CuAlMn) koji ima dobru rastezljivost i bakar-aluminij-niobij (CuAlNb), koji je pogodan za primjenu pri visokim temperaturama. Taljenje legura na bazi bakra je slično taljenju bronci i većina ovih komercijalnih legura tali se u indukcijskim pećima. Za sprječavanje isparavanja cinka i oksidacije aluminija neophodno je koristiti zaštitni fluks iznad taline te lijevanje izvoditi u zaštitnoj atmosferi dušika ili nekog inertnog plina. Tehnologija praškaste metalurgije i postupci brzog otvrdnjivanja (solidifikacije) se također koriste za proizvodnju ovih sitnozrnastih legura bez dodataka za profinjenje zrna. Ove legure se mogu vruće obrađivati na zraku. Legure bakar-aluminij-nikal su prilično krte na niskim temperaturama i jedino se mogu vruće obrađivati. U tablici 2 dan je usporedni prikaz osobina legura s efektom prisjetljivosti oblika na bazi bakra.

Tablica 2. Osobine legura s efektom prisjetljivosti oblika na bazi bakra⁽⁵⁾

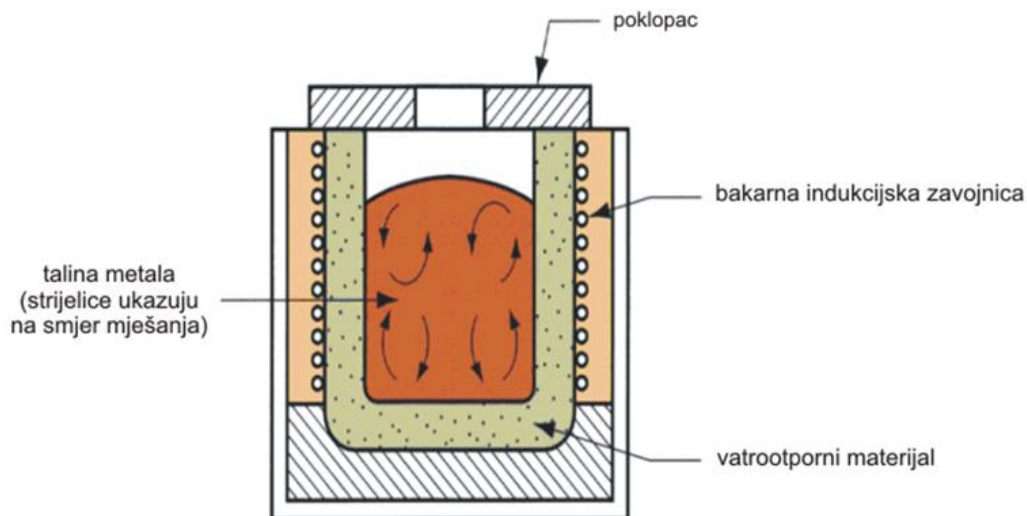
Fizikalna svojstva	CuZnAl	CuAlNi
temperatura taljenja [°C]	950-1020	1000-1050
gustoća [g cm ⁻²]	7,64	7,12
električni otpor [μΩ cm]	8,5-9,7	11-13
toplinska vodljivost [W m ⁻¹ °C ⁻¹]	120	30-43
toplinski kapacitet [J kg ⁻¹ °C ⁻¹]	400	373-574
Mehanička svojstva		
<i>E</i> , [GPa] B – faze / martenzita	72 / 70	85 / 80
<i>R_e</i> [MPa] B – faze / martenzita	350 / 80	400 / 130
<i>R_m</i> [MPa]	600	500-800
Osobine prisjetljivosti oblika		
temperatura transformacije [°C]	< 120	< 200
elastična deformacija [%]	4	4
histereza [Δ°C]	15-25	15-20

1.1.5. Dobivanje legura s prisjetljivosti oblika na bazi bakra

Legure s efektom prisjetljivosti oblika proizvode se različitim tehnološkim postupcima poput induksijskog taljenja, kontinuiranog vertikalnog lijevanja, vakuumske induksijske taljenja, taljenja elektronskim snopom, taljenja plazmom i brzog očvršćivanja.⁽¹¹⁾

Obradivanje dobivene legure izvodi se vrućom i hladnom deformacijom, te se na taj način dobiva konačni proizvod. Način rada induksijskog taljenja je miješanje taline izmjeničnom strujom čime dobivamo mogućnost veće kontrole kemijskog sastava i veću homogenost.

Prednosti korištenja metode brzog očvršćivanja su bolja homogenost s malo ili bez sekundarnih faza, nastanak sitnozrnate mikrostrukture, te u konačnici manja segregacija. Ovako proizvedene legure trebale bi imati i veću otpornost na koroziju i bolja mehanička i električna svojstva.⁽¹¹⁾



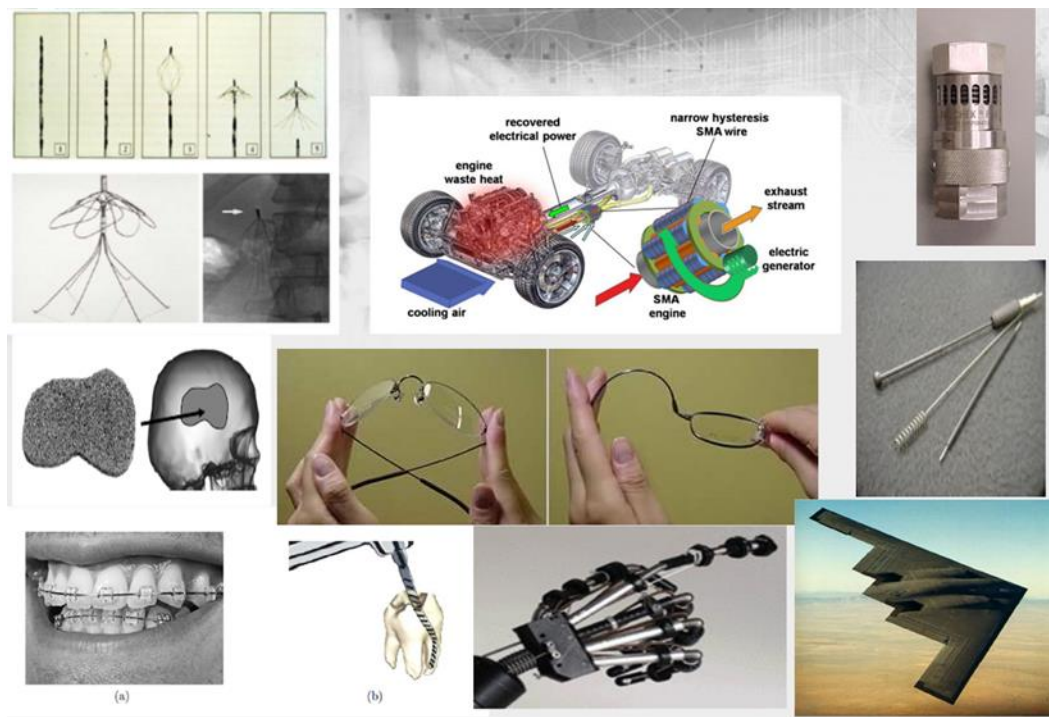
Slika 8. Shematski prikaz indukcijskog taljenja⁽⁶⁾

1.1.6. Upotreba legura s prisjetljivosti oblika

Legure s prisjetljivosti oblika relativno su novi funkcionalni materijali koji imaju široku mogućnost primjene. Zbog iznimnih svojstava pronalaze primjenu u mnogim industrijskim sektorima poput strojarke industrije (cijevne spojnice, šipke za mostove, elementi za prigušenje vibracija), elektroindustrije (antene mobilnih uređaja, osjetnici (senzori), pokretači (aktuatori), električne spojnice i prekidači, sigurnosni ventili), medicine (kardiovaskularna kirurgija, ortopedska kirurgija, ortodontske naprave, okviri naočala), modne industrije, izrade dekorativnih elemenata itd.^(11,12,13)

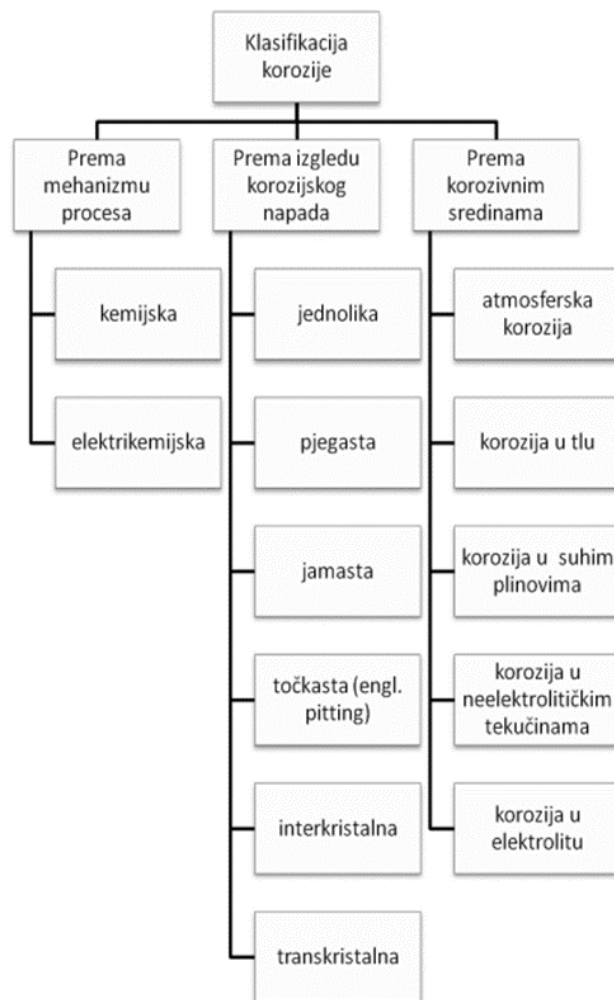
Na tržištu se najviše koriste NiTi legure zbog svojih izvrsnih svojstava, kao što su duktilnost, pseudoealstičnost i dobra otpornost prema koroziji.

Slitine CuAlNi znatno su jeftinije u odnosu na slitine NiTi. Smatraju se važnim funkcionalnim materijalom za aktuatora i senzore. Također ove se slitine mogu upotrebljavati kao konektori za mikroelektroničke čipove.⁽⁶⁾



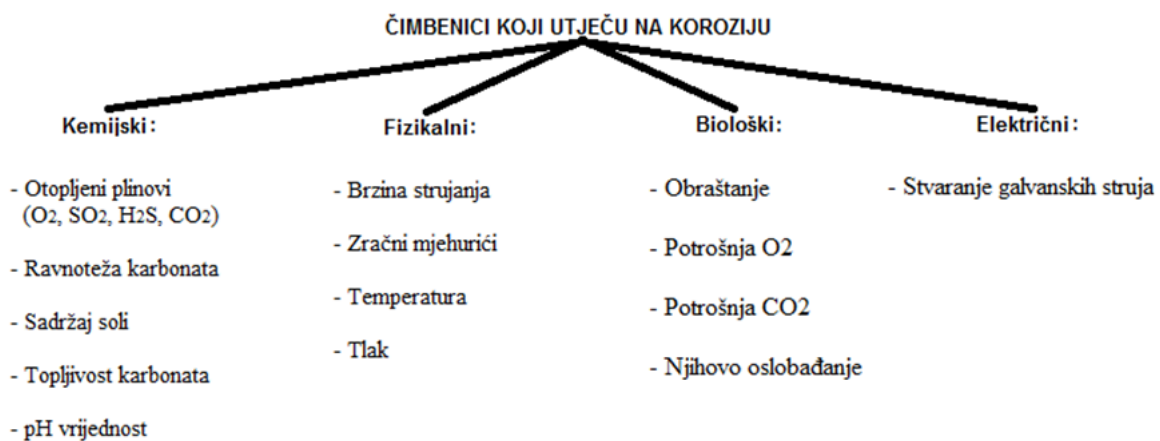
1.2. Korozijska metala

Područje korozije jako je široko i raznovrsno, te zbog toga postoji i više podjela i to prema:



Slika 10. Klasifikacija korozijskih procesa⁽⁵⁾

Čimbenici koji utječu na koroziju prikazani su na slici 11.



Slika 11. Čimbenici koji utječu na koroziju⁽⁶⁾

Prema mehanizmu djelovanja procesi korozije mogu se podijeliti na kemijske i elektrokemijske. Kemijska korozija je posljedica kemijskih reakcija između metala i okoline, a obuhvaća koroziju u neelektrolitima i u suhim plinovima. Primjer reakcije kemijske korozije je oksidacija metala s kisikom pri čemu se može uspostaviti ravnoteža:



Elektrokemijska korozija nastaje zbog elektrokemijskih reakcija između metala i okoline. Elektrokemijska korozija metala je kemijski redukcijско-oksidacijski process u sustavu metal/elektrolit. U elektrokemijskim reakcijama sudjeluju najmanje dvije elektrokemijske parcijalne reakcije, oksidacija i redukcija.

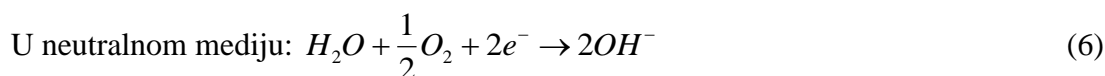
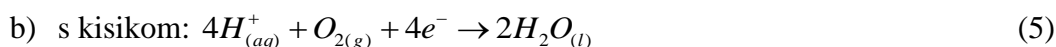
Otapanje metala u otopini kiseline može se prikazati sljedećom reakcijom:



Ako se ova ukupna reakcija rastavi na parcijalne elektrokemijske procese dobije se:



Katodni proces:



Prema izgledu korozijskog napada razlikuju se:

- jednolika (opća) korozija,
- jamičasta ili rupičasta (pitting) korozija,
- interkristalna korozija,
- transkristalna korozija.

Prema korozivnim sredinama razlikuju se:

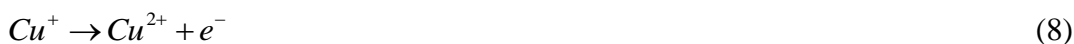
- atmosferska korozija,
- korozija u tlu,
- korozija u suhim plinovima,
- korozija u tekućinama (elektrolitima i neelektrolitima),
- biokorozija i dr.⁽⁶⁾

1.2.1. Korozijska otpornost legura bakra

Bakar je material korozijski otporan u neoksidirajućim kiselinama, ali u oksidirajućem mediju moguće je vrlo brzo otapanje ili stvaranje kompleksa.

Još jedna karakteristika bakra je njegova spora i ravnomjerna korozija u kiselinama nižih koncentracija (kloridna, sulfatna, fosfatna itd.) pri čemu aeracija pospješuje daljnju koroziju. U koncentriranoj kloridnoj kiselini je brzina korozije velika, zbog stvaranja kompleksnih iona CuCl_2^- i CuCl_4^{2-} .

Otapanje bakra u kiselinama opisuje se sljedećim parcijalnim reakcijama:



Bakar sporo korodira i u vodenim otopinama, ovisno o dostupnom kisiku koji na bakar djeluje kao depolarizator. Za ubrzavanje korozije zaslužni su i jaki oksidansi (FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, SnCl_4 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ i $\text{Ag}(\text{NO}_3)$) pri čemu dolazi do nastajanja topljivih produkata. Osnovni produkt korozije bakra je Cu^{2+} , dok Cu^+ nastaje samo ako nastaju stabilni kompleksi.⁽¹⁵⁾

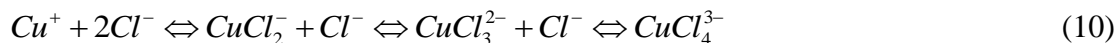
Korodiranjem bakra u otopini sulfida, bakar se prevlači smeđom ili crnom patinom (CuS , Cu_2S) te kod električnih uređaja i instalacija ovi slojevi oksida i sulfida stvaraju probleme i ugrožavaju pouzdanost.

Problem stvaraju i otopine koje sadrže amonijeve soli ili cijanide jer time dolazi do stvaranja lako topljivih produkata korozije.

Proučavanjem korozije bakra i njegovih legura u kloridnim medijima došlo se do zaključka da kloridni ioni imaju veliki utjecaj na samu koroziju bakra. Početnim istaživanjima utvrđeno je da se zaštitni filmovi nastali na površini bakra sastoje uglavnom od produkata korozije, pri čemu je u neutralnim otopinama klorida, glavni korozijski produkt bakrov(I) klorid CuCl .

Nadalje, bakrov(I) klorid koji je slabo topljiv u razrijeđenom natrij kloridu prelazi u bakrov oksid, glavni sastojak debljih površinskih filmova. Nakon toga dolazi do oksidacije bakrovog(I) oksida u bakrov(II) hidroksid ($\text{Cu}(\text{OH})_2$), atakamit ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) ili malahit ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) u kontaktu s morskom vodom.

Kod većih koncentracija kloridnih iona ($>0,7 \text{ mol dm}^{-3}$) dolazi do stvaranja kloridnih kompleksa:



$$K_1 = \frac{[\text{CuCl}_2^-]}{[\text{Cu}^+][\text{Cl}^-]^2} \quad (11)$$

Ravnoteža reakcije pomiče se u desno kada koncentracija CuCl_2^- kompleksa naraste te dolazi do taloženja bakrovog(I) oksida na površini:



O koncentraciji kloridnih iona ovisi i stabilnost Cu_2O , što je koncentracija kloridnih iona veća, stabilnost Cu_2O je manja i obrnuto.⁽¹⁵⁾

1.3.1. Metode ispitivanja korozije metala

Metode ispitivanja korozije najčešće se dijele na:⁽¹⁶⁾

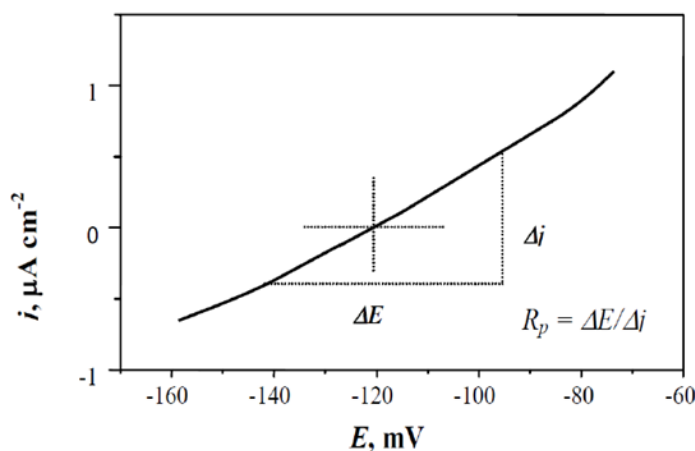
- Kontrola površine metala- predstavlja vizualni pregled površine metala. Vizualnim pregledom moguće je odrediti o kojem obliku korozije se radi, kakva je boja i oblik korozijskih produkata. Određuju se žarišta korozije, postotak korodirane površine itd. Da bi se dobio bolji uvid u stanje površine korodiranog metala, površina i presjek pregledavaju se pomoću mikroskopa (svjetlosni i elektronski). Moguće je odrediti i sastav korozijskih produkata primjenom raznih suvremenih tehnika, a neke od njih su rendgenska difrakcija, nuklearna magnetska rezonancija, ifracvena spektrometrija i druge.
- Gravimetrijske metode - temelje se na mjerenju promjena mase uzorka izloženog agresivnom mediju. Upotrebljavaju se metode mjerenja gubitka mase i metode mjerenja prirasta mase.
- Volumetrijska metoda - za razliku od gravimetrijske metode, u ovoj se metodi mjeri promjena volumena vodika nastalog prilikom korozije metala u kiselini ili utrošenog kisika tijekom oksidacije metala.

- d) Analitičke metode - temelje se na određivanju koncentracije korozivskih produkata u otopini volumetrijskim, spektrofotometrijskim, kolorimetrijskim, polarografskim i drugim analitičkim metodama.
- e) Konduktometrijske metode – temelje se na mjerenju razlike električnog otpora između metala prije izlaganja korozivnom mediju i nakon izlaganja korozivnom mediju.
- f) Elektrokemijske metode - omogućavaju primjenu različitih elektrokemijskih mjernih tehnika za određivanje intenziteta korozije. Koriste se dvije različite tehnike, s izmjeničnom i istosmjernom strujom.⁽¹⁵⁾

1.4. Eksperimentalne metode

1.4.1. Metoda linearne polarizacije

Metoda linearne polarizacije je brza nedestruktivna metoda ispitivanja korozivske otpornosti materijala. Znanstvenici Stern i Geary^(17,18) postavili su teorijske osnove za ovu metodu ustvrdivši da se u području potencijala (10-15 mV) oko potencijala otvorenog strujnog kruga pojavljuje linearna ovisnost struje i potencijala. Mjerenje najčešće počinje na potencijalu koji je 15 mV negativniji u odnosu na potencijal otvorenog strujnog kruga, a završava na potencijalu koji je 15 mV pozitivniji od potencijala otvorenog strujnog kruga. Kao rezultat mjerenja dobije se struja u ovisnosti o potencijalu.



Slika 12. Određivanje polarizacijskog otpora metodom linearne polarizacije⁽¹⁴⁾

Vrijednost polarizacijskog otpora (R_p), određuju se iz nagiba pravca jednadžbe:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad (13)$$

Stern- Gearyevom jednadžbom prikazuje se odnos korozijske struje i polarizacijskog otpora:

$$i_{kor} = \frac{\beta_a \times \beta_k}{2.303(\beta_a + \beta_k)R_p} \quad (14)$$

gdje su:

β_a - anodni Tafelov nagib

β_k - katodni Tafelov nagib

Iz ove relacije se može vidjeti da je vrijednost polarizacijskog otpora obrnuto proporcionalna vrijednostima korozijske struje i brzine korozije.⁽¹⁴⁾

1.4.2. Potenciodinamička metoda

Butler - Volmerov izraz predstavlja osnovnu jednadžbu elektrokemijske kinetike i njima se opisuje ovisnost gustoće struje o primijenjenom prenaponu.⁽¹⁹⁾

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \eta \right] \right\} - \exp \left[-\frac{\alpha zF}{RT} \eta \right] \quad (15)$$

Gdje je:

i - gustoća korozijske struje ($A\ m^{-2}$)

i_0 - gustića struje izmjene ($A\ m^{-2}$)

α - koeficijent prijelaza

z - broj izmijenjenih elektrona

F - Faradayeva konstanta, $F= 96485\ C\ mol^{-1}$

R - opća plinska konstanta, $R= 8,314\ J\ K^{-1}\ mol$

T - temperatura (K)

η - prenapon (V)

Ova jednadžba predstavlja i jednadžbu polarizacijske krivulje u slučaju kada je brzina reakcije jednaka brzini prijenosa naboja. Iz prethodnog izraza može se isčitati da je ukupna gustoća struje jednaka razlici anodne gustoće struje i katodne gustoće struje. Polarizacijom

u anodnom smjeru dolazi do smanjenja brzine katodne reakcije pa su ukupna gustoća struje i anodna gustoća struje jednaka:

$$i = i_0 \exp \left[\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} \right] \quad (16)$$

Ukoliko se polarizira u katodnom smjeru dolazi do smanjenja brzine katodne reakcije pa su ukupna gustoća struje i gustoća struje redukcije jednake:

$$i_0 \exp \left[-\frac{\alpha zF\eta}{RT} \right] \quad (17)$$

Logaritmiranjem prethodnih izraza dobiva se :

$$\eta = \frac{2.303RT}{zF(1-\alpha)} \log i_0 + \frac{2.303RT}{zF(1-\alpha)} \log i_a \quad (18)$$

Odnosno:

$$\eta = \frac{2.303RT}{zF\alpha} \log i_0 - \frac{2.303RT}{zF\alpha} \log i_k \quad (19)$$

gdje su:

i_a - gustoća anodne struje

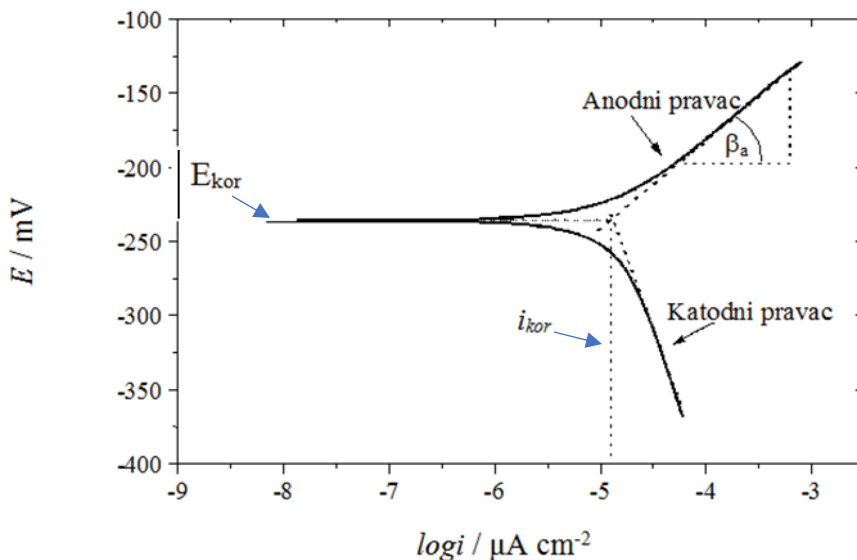
i_k – gustoća katodne struje

Nagibi anodnih (β_a) i katodnih (β_k) pravaca dati su izrazima:

$$\eta = \frac{2.303RT}{zF(1-\alpha)} \quad (20)$$

$$\beta_k = \frac{2.303 RT}{-zF\alpha} \quad (21)$$

Mjerenje potenciodinamičkom polarizacijskom metodom izvodi se na način da se ispitivana elektroda polarizira (promjena potencijala radne elektrode) u katodnom i anodnom smjeru od potencijala otvorenog strujnog kruga. Eksperimentalno dobivene vrijednosti gustoće struje (i) i potencijala (E) prikazuju se u polu-logaritamskom obliku kao E -log i . Određivanje parametara ovom metodom prikazano je na slici 13.



Slika 13. Tafelova metoda određivanja korozijskih parametara iz polarizacijskih mjerenja⁽¹⁴⁾

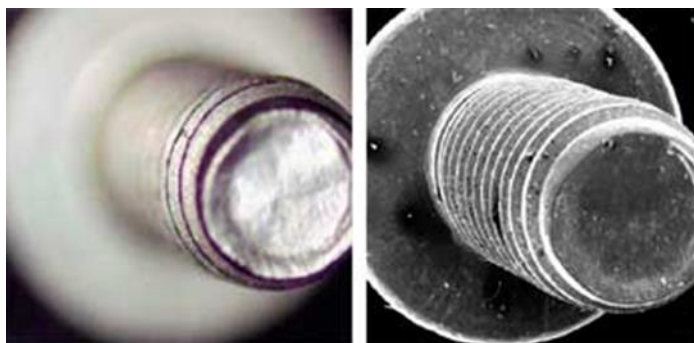
Na prethodnoj slici vidljiva su dva linearna područja, tzv. Tafelova područja. Jedno linearno područje smješteno je na anodnoj grani krivulje, a drugo na katodnoj grani krivulje. Ekstrapolacijom anodnog i katodnog linearnog dijela polarizacijske krivulje na vrijednost korozijskog potencijala dobije se vrijednost gustoće korozijske struje i korozijskog potencijala. Tafelove konstante β_a i β_k računaju se iz nagiba linearnog dijela anodne odnosno katodne grane polarizacijske krivulje. Metoda je relativno brza i omogućuje izravno određivanje korozijske struje, ali je destruktivna, pa je nakon svakog mjerenja potrebno provesti obradu elektrode.⁽⁶⁾

1.4.3. Pretražna elektronska mikroskopija

Pretražni elektronski mikroskop (engl. *Scanning Electron Microscope* - SEM) pretražuje fokusiranjem snopa elektrona na površinu kako bi stvorio sliku. Elektronski snop u interakciji s uzorkom proizvodi različite signale koji se mogu koristiti za dobivanje informacija o topografiji i sastavu površine.

Elektronski mikroskop je razvijen kada je valna duljina postala ograničavajući faktor kod svjetlosnog mikroskopa. Elektroni imaju mnogo kraće valne duljine, što omogućuje bolju rezoluciju. Tri glavne prednosti korištenja SEM-a koje se ne mogu postići pomoću svjetlosnog mikroskopa su: velika povećanja do 1000000 puta (u usporedbi s oko 1000 puta

kod svjetlosnog mikroskopa), velika dubina polja (mnogo puta veća nego što je kod svjetlosnog mikroskopa) i bočna prostorna rezolucija od 3 nm (u odnosu na 200 nm za svjetlosni mikroskop).⁽²⁰⁾

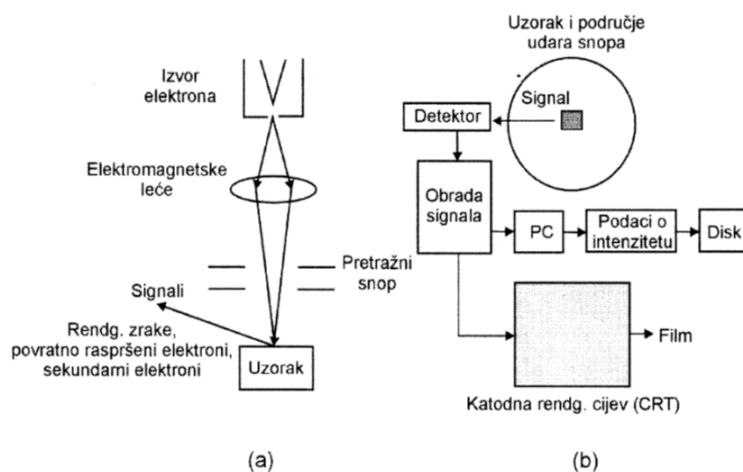


a)

b)

Slika 14. Usporedni prikaz slike objekta dobiven pomoću optičkog mikroskopa a) i pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM) b)⁽¹²⁾

Ispitivanja pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa odvijaju se u vakuumskoj komori pri tlaku $10^{-4} - 10^{-6}$ mbar. SEM uređaj je elektronski uređaj u kojem se s elektronskom puškom (W-katoda, 30-60kV) proizvode elektroni koji se sakupljaju pomoću elektromagnetskih leća u određeni snop promjena 5-10 nm (slika 15). Formirani elektronski snop usmjerava se na uzorak i pomoću elektromagnetskih leća vodi se u duž njegove površine. Elektroni se s površine uzorka odvoje u detektor gdje se pojačaju te konačno upotrebljavaju za karakterizaciju površine u svjetlo- tamnom polju. Interakcijski signali elektronski snop/površina uzorka su posljedica sekundarnih, odbijenih i absorbiranih elektrona, karakterističnog rendgenskog zračenja i katodne luminiscencije.



Slika 15. Shematski prikaz pretražnog elektronskog mikroskopa: a) nastanak elektronskog snopa i fokusiranje u točku na površini uzorka; b) pojačavanje detektiranih signala za različite analize⁽²¹⁾

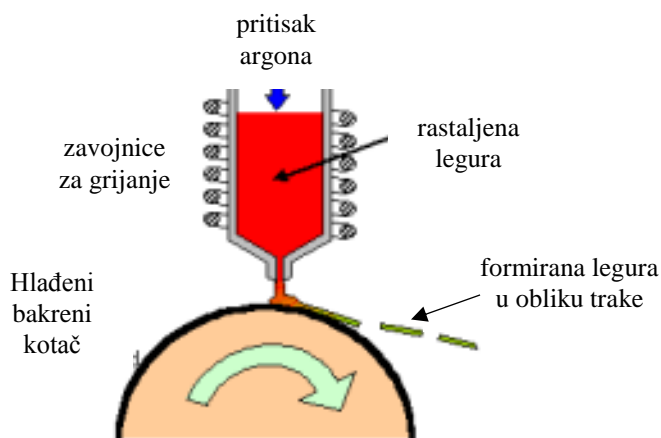
Većina elektronskih mikroskopa opremljena je i sustavom za energetska disperzijska spektrometriju EDS (engl. *Energy Dispersive Spectroscopy*). Takav sustav služi za određivanje elementarnog sastava analiziranog materijala, a najčešće se primjenjuje za analizu elemenata od rednog broja 11 (Na) naviše, ali postoje sustavi za analizu elemenata od rednog broja 5 (B). Točnost kvantitativne analize je oko 1 % uz granicu detekcije 50-100 ppm.⁽²¹⁾

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Priprema radne elektrode

Legura CuAlNi sastava 83 % Cu, 13 % Al and 4 % Ni (u mas. %) u obliku trake dobivena je metodom ultra-brzog kaljenja (UBK) (engl. *melt-spinning method*).

Legura se priprema taljenjem komponenti legure u peći u inertnoj atmosferi argona. Sprječava oksidaciju i onečišćivanje legure prilikom taljenja. Talina pada na brzorotirajući bakreni kotač na kojem se hladi velikom brzinom. Zbog centrifugalne sile talina se odvaja od kotača i nastaje traka legure širine 1 – 5 mm i debljine 20 – 50 μm .^(22,23) Cijeli postupak se odvija u inertnoj atmosferi argona, a shematski je prikazan na slici 16.



Slika 16. Dobivanje trake legure UBK metodom⁽²²⁾

Uzorci trake CuAlNi legure pripremljeni su rezanjem na odgovarajuće dimenzije nakon čega su zalemljeni na izoliranu bakrenu žicu koja služi kao električni kontakt. Zalemljeni spoj je izoliran Polirepar S zaštitnom masom kako bi se spriječila pojava galvanske korozije u dodiru s elektrolitom.

Zbog male debljine CuAlNi traka nije se mogla provesti mehanička obrada brušenjem već je površina elektrode obrađena ultrazvučnim odmašćivanjem u etanolu nakon čega je isprana deioniziranom vodom i uronjena u elektrolit.

2.2. Protuelektroda i referentna elektroda

Za sva mjerenja kao protuelektroda korištena je platinska elektroda postavljena nasuprot radnoj elektrodi kako bi se postiglo simetrično električno polje. Kao referentna elektroda korištena je zasićena kalomel elektroda (ZKE) koja je u kontaktu s radnom elektrodom bila preko Luggin kapilare te se na nju odnose sve vrijednosti potencijala prikazane u ovom radu.

2.3. Priprema otopina

Ispitivanja u ovom radu provedena su u 0,1 %, 0,9 % i 1,5 % otopini NaCl, pH=7,4, $T = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$. Otopine su pripravljene otapanjem izvagane količine soli NaCl čistoće p.a. u deioniziranoj vodi. Prije svakog mjerenja pripravljena otopina je deaerirana s argonom u trajanju od 20 minuta. Vrijednost pH otopina mjerene su pH-metrom Seven Multi firme Mettler Toledo prikazanim na slici 17.



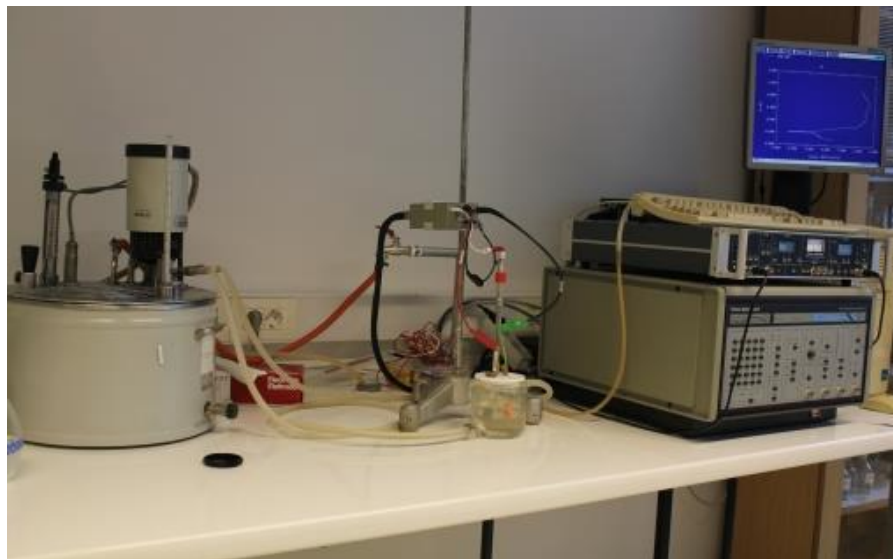
Slika 17. pH metar Seven Multi firme Mettler Toledo

Utjecaj temperature elektrolita na korozijsko ponašanje CuAlNi traka ispitan je provođenjem mjerenja u 0,9 % NaCl otopini pri temperaturama $24\text{ }^{\circ}\text{C}$, $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.4. Aparatura

Elektrokemijska ispitivanja u ovom radu su provedena na aparaturi koja je prikazana na slici 18, a koja se sastojala od slijedećih komponenti:

- standardne korozijske ćelije sa dvostrukom stjenkom,
- Potenciostata/Galvanostata PAR 273A, *Princeton Applied Research*,
- termostatske kupelji,
- računala s programom za korozijska mjerenja.



Slika 18. *Aparatura za provedbu elektrokemijskih mjerenja*

2.5. Metode mjerenja

Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga (E_{OC}) legure CuAlNi u 0,1 %, 0,9 % i 1,5 % otopini NaCl praćena je u periodu od 60 minuta bilježenjem potencijala svakih 30 sekundi. Temperatura otopine tijekom svih mjerenja održavana je na 37 °C uz konstantno propuhivanje otopine dušikom mjehurić po mjehurić. Utjecaj temperature elektrolita na vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlNi legure ispitan je u deaeriranoj 0,9 % NaCl otopini pri temperaturama 24 °C, 37 °C i 50 °C na prethodno opisan način.

Nakon mjerenja E_{OC} , bez vađenja elektrode iz otopine elektrolita nastavljeno je mjerenje polarizacijskog otpora metodom linearne polarizacije mjerenje se u području potencijala ± 20 mV oko E_{OC} uz brzinu promjene potencijala od 0,2 mV/s.

Metoda potenciodinamičke polarizacije je posljednja metoda koja se koristila u ovom radu. Mjerenje se provodilo u području potencijala od -250 mV u odnosu na E_{OC} do 0,7 V u odnosu na potencijal referentne elektrode uz brzinu promjene potencijala od 0,5 mV/s.

Nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja površine elektroda isprane su s deioniziranom vodom, osušene u eksikatoru, a zatim im je površina fotografirana s fotoaparatom Canon IXUS 1000 u makro načinu rada te ispitana optičkim mikroskopom pri uvećanju od 50 puta (slika 19).



Slika 19. Optički mikroskop MXFMS-BD, Ningbo Sunny Instruments co.

Detaljnija analiza stanja površine napravljena je pretražnim elektronskim mikroskopom uz različita uvećanja (slika 20.) u Laboratoriju za razvoj i primjenu materijala Metalurškog fakulteta u Sisku, a također je napravljena i EDS analiza površine kako bi se utvrdili udjeli pojedinih elemenata na površini.

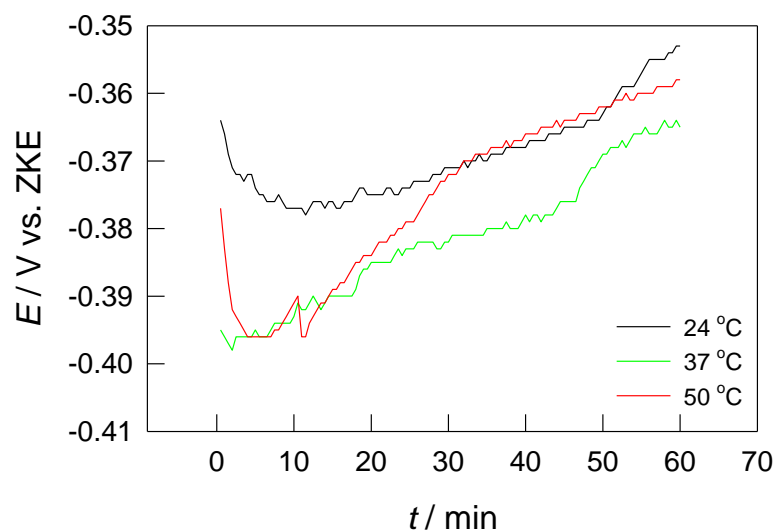


Slika 20. Pretražni elektronski mikroskop Tescan Vega TS5136LS

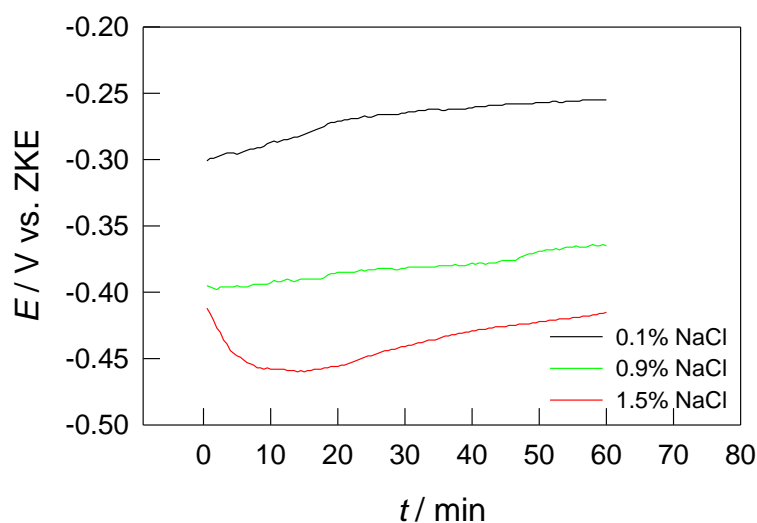
2.6. Rezultati

2.6.1. Praćenje potencijala otvorenog strujnog kruga

Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlNi legure u 0,9 % NaCl otopini pri temperaturama elektrolita od 24 °C, 37 °C i 50 °C prikazana je na slici 21, dok je na slici 22 prikazana vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlNi legure u 0,1 %, 0,9 % i 1,5 % NaCl otopini (pH = 7,4 i T = 37 °C). Ispitivanja su provedena bilježenjem potencijala svakih 30 sekundi u vremenskom periodu od 60 minuta.



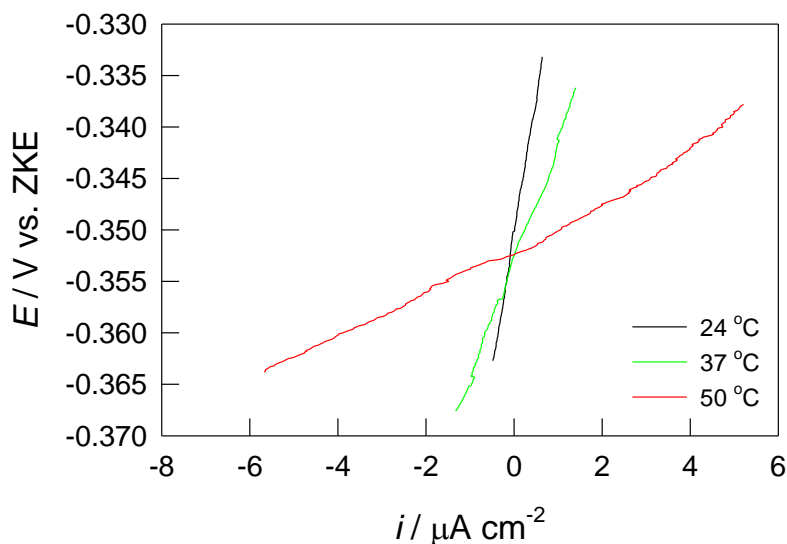
Slika 21. Utjecaj temperature elektrolita na promjenu potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlNi legure u 0,9 % NaCl otopini pri pH = 7,4 i T = 37 °C



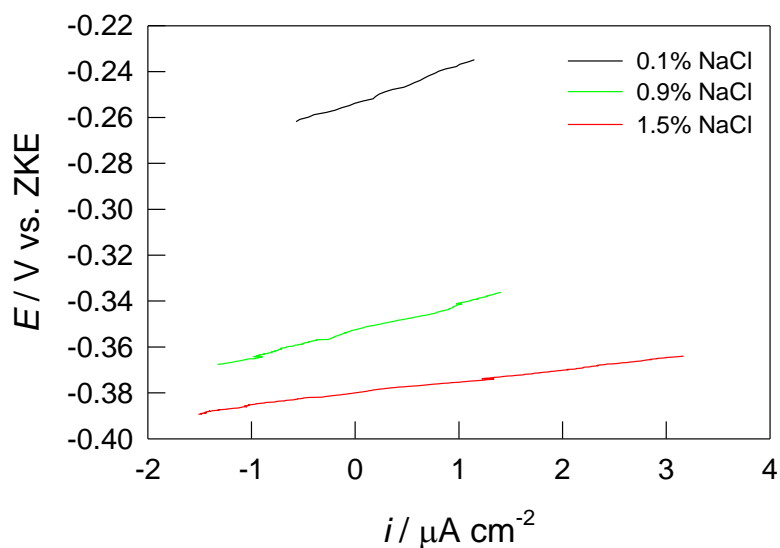
Slika 22. Utjecaj koncentracije kloridnih iona na promjenu potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlNi legure u NaCl otopini pri pH = 7,4 i T = 37 °C

2.6.2. Mjerenje metodom linearne polarizacije

Na slici 23 prikazane su polarizacijske krivulje dobivene mjerenjima metodom linearne polarizacije za CuAlNi leguru u 0,9 %, NaCl otopini pri različitim temperaturama elektrolita. Utjecaj koncentracije elektrolita na nagib linearnih dijelova polarizacijskih krivulja prikazana je na slici 24.



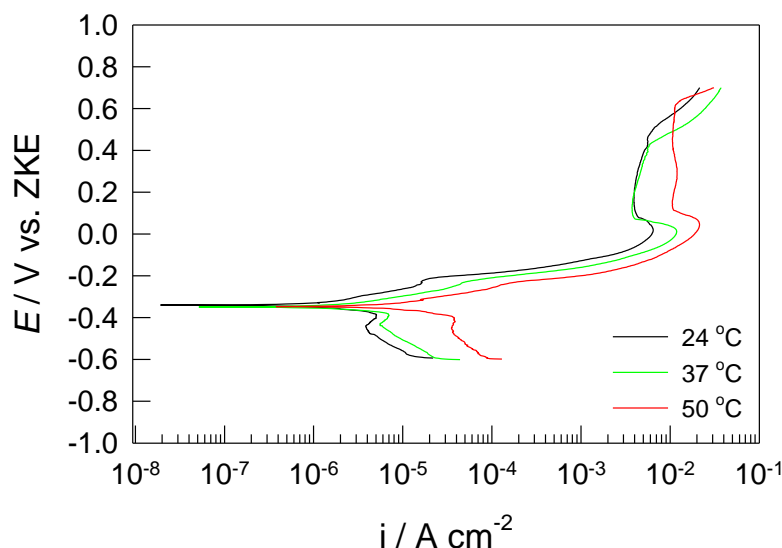
Slika 23. Linearni dijelovi polarizacijskih krivulja dobiveni metodom linearne polarizacije za CuAlNi leguru u 0,9 % NaCl otopini pri $pH = 7,4$ i različitim temperaturama elektrolita



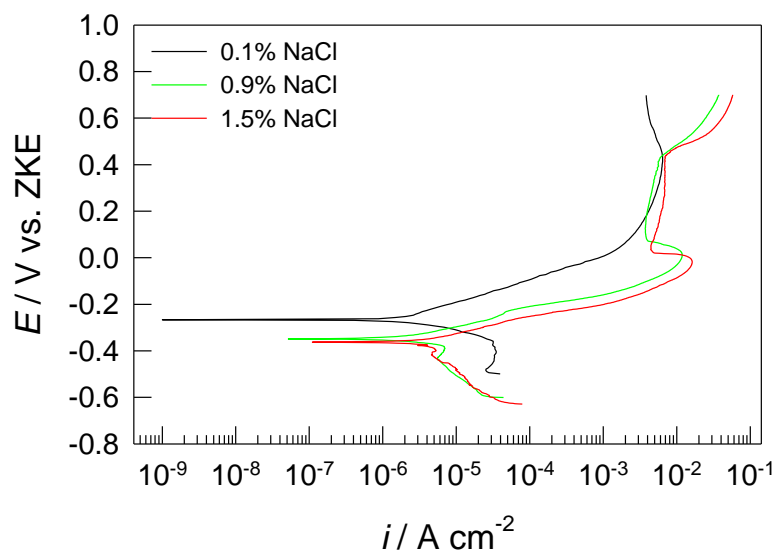
Slika 24. Linearni dijelovi polarizacijskih krivulja dobiveni metodom linearne polarizacije za CuAlNi leguru u NaCl otopini pri $pH = 7,4$ i $T = 37 °C$

2.6.3. Rezultati potenciodinamičkih polarizacijskih ispitivanja

Na slici 25 prikazane su potenciodinamičke polarizacijske krivulje za CuAlNi leguru u 0,9 % NaCl otopini pri različitim temperaturama elektrolita, dok su na slici 26 prikazane potenciodinamičke polarizacijske krivulje za CuAlNi leguru u 0,1 %, 0,9 % i 1,5 % NaCl otopini pri $T = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$.



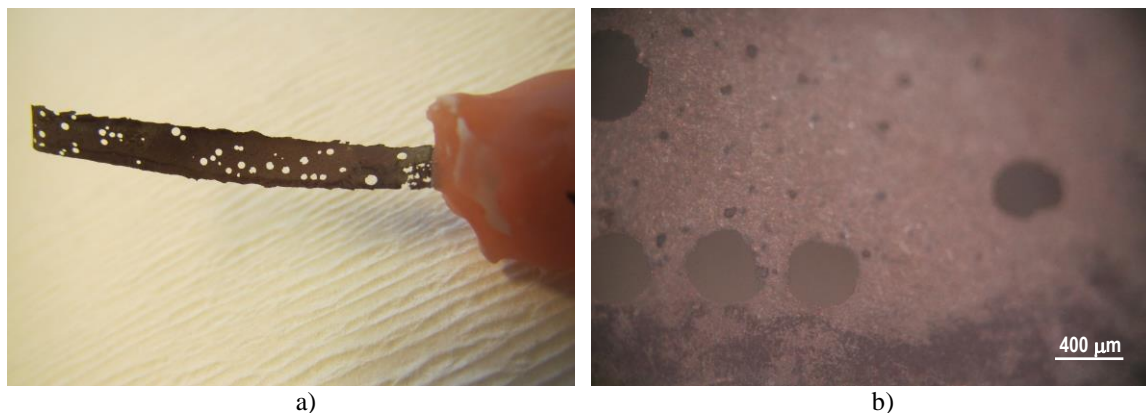
Slika 25. Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za CuAlNi leguru u 0,9 % NaCl otopini $pH = 7,4$ i pri različitim temperaturama elektrolita



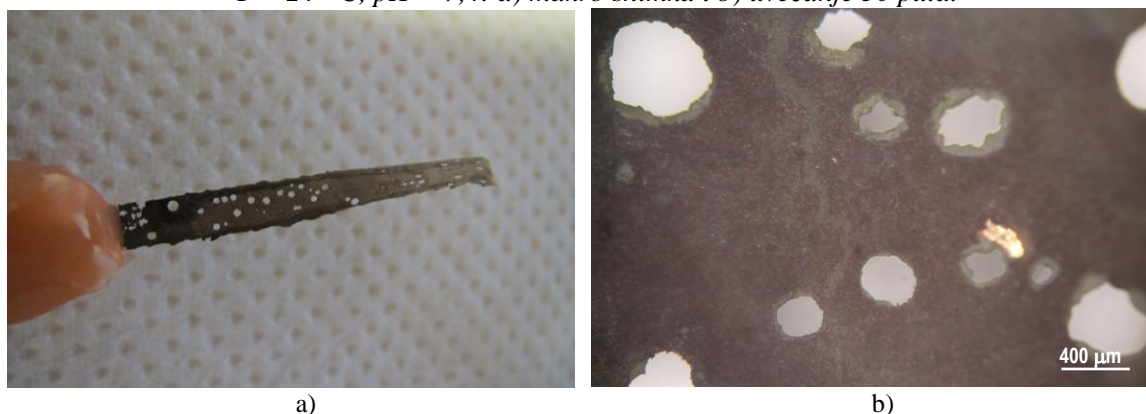
Slika 26. Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za CuAlNi leguru u NaCl otopini pri $pH = 7,4$ i $T = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$

2.6.4. Rezultati ispitivanja stanja površine elektroda optičkim mikroskopom

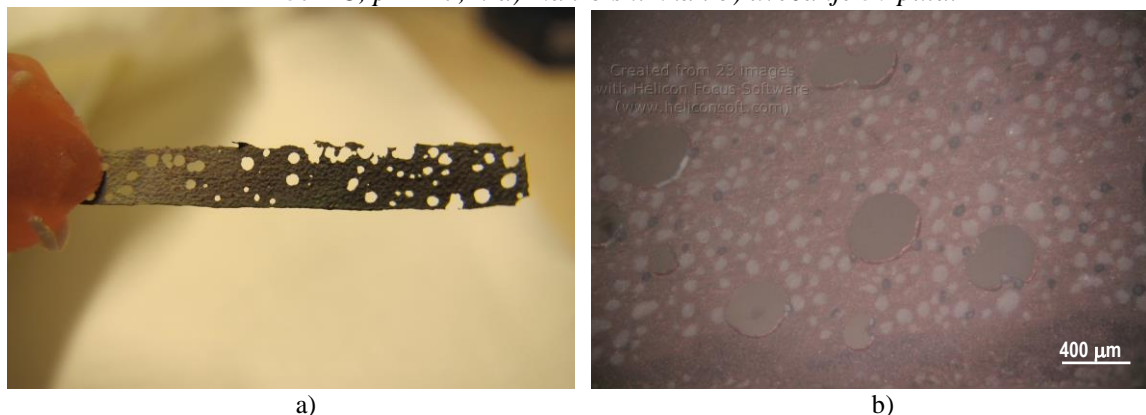
Nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja površina CuAlNi elektrode ispitana je pomoću digitalnog fotoaparata Canon IXUS 1000 u makro načinu rada te optičkim mikroskopom kako bi se utvrdilo stanje površine. Rezultati ispitivanja prikazani su na slikama 27-31.



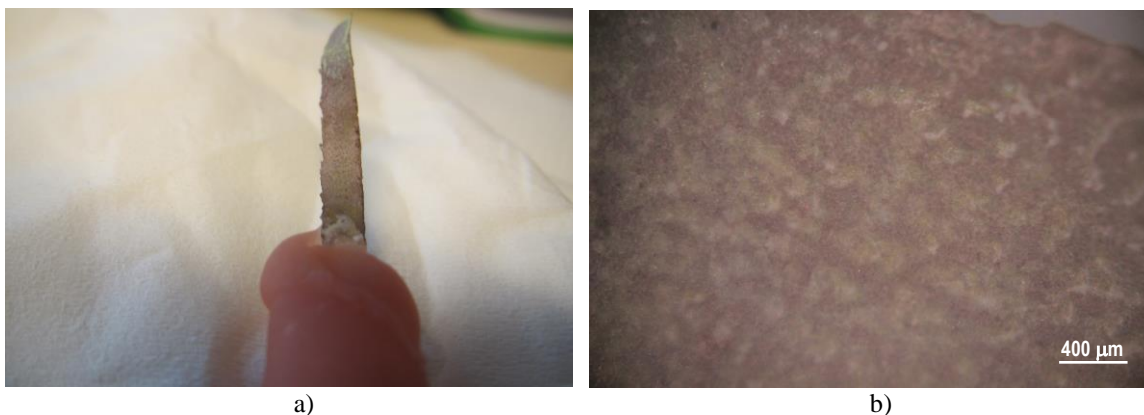
Slika 27. Snimke površine CuAlNi elektrode nakon polarizacijskih mjerenja u 0,9 % NaCl otopini, $T = 24\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7,4$: a) makro snimka i b) uvećanje 50 puta.



Slika 28. Snimke površine CuAlNi elektrode nakon polarizacijskih mjerenja u 0,9 % NaCl otopini, $T = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7,4$: a) makro snimka i b) uvećanje 50 puta.



Slika 29. Snimke površine CuAlNi elektrode nakon polarizacijskih mjerenja u 0,9 % NaCl otopini, $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7,4$: a) makro snimka i b) uvećanje 50 puta



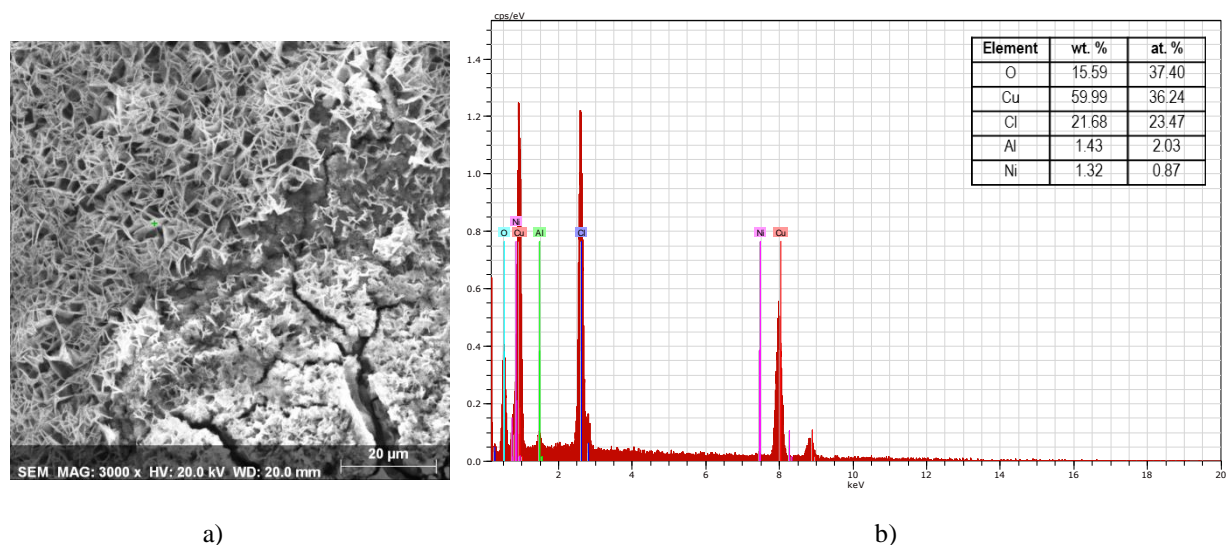
Slika 30. Snimke površine CuAlNi elektrode nakon polarizacijskih mjerenja u 0,1 % NaCl otopini, $T = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7,4$: a) makro snimka i b) uvećanje 50 puta.



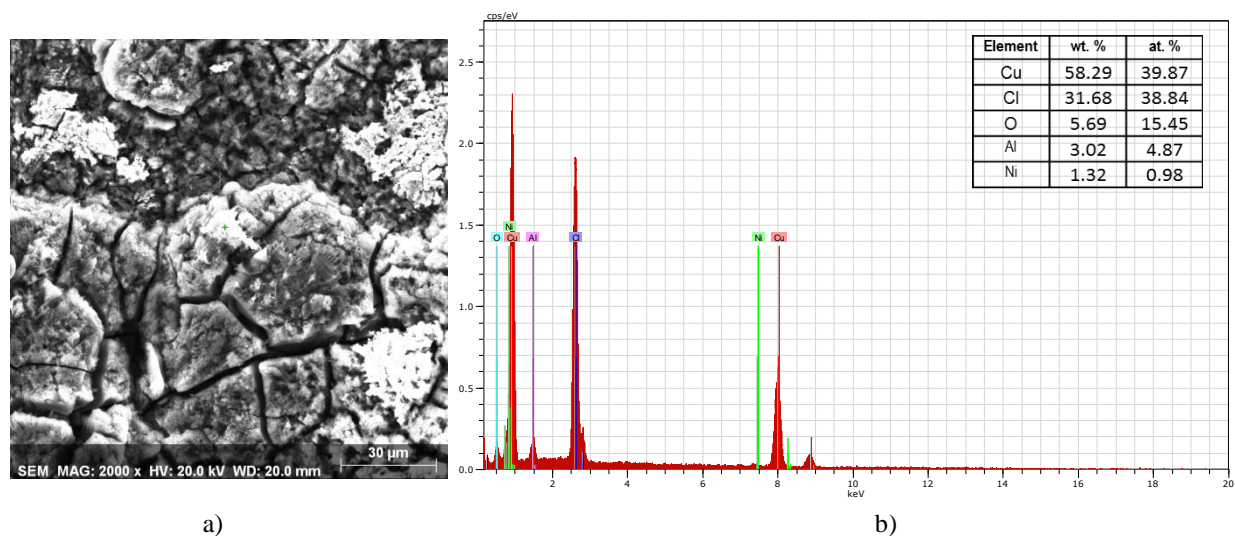
Slika 31. Snimke površine CuAlNi elektrode nakon polarizacijskih mjerenja u 1,5 % NaCl otopini, $T = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7,4$: a) makro snimka i b) uvećanje 50 puta.

2.6.5. Rezultati ispitivanja stanja površine elektroda pretražnom elektronskom mikroskopijom i metodom difrakcije rendgenskih zraka

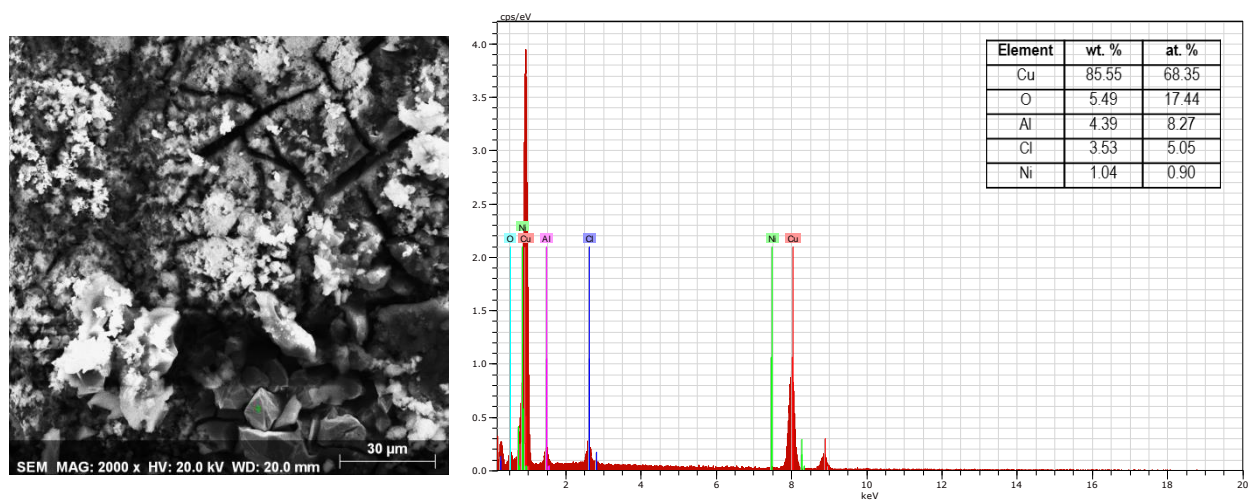
Rezultati topografske analize uzoraka CuAlNi nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,1 % NaCl, 0,9 % i 1,5 % NaCl otopini pri pH = 7,4 i T = 37 °C prikazani su na slikama 32-34.



Slika 32. SEM snimka površine uzorka CuAlNi legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,1 % NaCl otopini (uvećanje 3000 puta) i pripadajuća EDS analiza



Slika 33. SEM snimka površine uzorka CuAlNi legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9 % NaCl otopini (uvećanje 2000 puta) i pripadajuća EDS analiza



a) b)

Slika 34. SEM snimka površine uzorka CuAlNi legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 1,5 % NaCl otopini (uvećanje 2000 puta) i pripadajuća EDS analiza

3. RASPRAVA

U ovom radu ispitano je korozijsko ponašanje traka legure CuAlNi dobivene tehnikom ultra-brzog kaljenja. Ultra-brzo kaljenje pomoću brzo rotirajućeg hlađenog bakrenog kotača poznato je kao „*melt spinning*“ metoda. Da bi se postigla velika brzina hlađenja moraju se ispuniti sljedeći uvjeti:

- Podloga mora biti vrlo dobar vodič topline i mora postojati dobar toplinski kontakt između taline i podloge,
- Sloj taline mora biti vrlo tanak,
- Vremenski interval između uspostavljanja kontakta između taline i podloge i završetka očvršćivanja mora biti što kraći.⁽²²⁾

Najvažnije prednosti brzog skrućivanja legure, koje se mogu postići ovom metodom, su veća topljivost, finija mikrostruktura, toplinska stabilnost pri povišenim temperaturama i poboljšana magnetska i električna svojstva.⁽²⁵⁾

Ovom metodom moguće je dobiti legure s malom veličinom zrna, a uz odgovarajuće uvijete moguće je dobiti i metale staklaste (amorfne) strukture tzv. metalna stakla.⁽²⁴⁾ Kako kod CuAlNi legure dobivene postupkom kontinuiranog lijevanja problem može predstavljati velika veličina zrna materijala, pripremljena je legura CuAlNi metodom brzog kaljenja te su provedene ispitivanja njenog korozijskog ponašanja u deaeriranoj NaCl otopini. Utjecaj temperature elektrolita (deaerirane 0,9 % NaCl otopine, pH = 7,4) na korozijsko ponašanje CuAlNi legure ispitan je provođenjem elektrokemijskih mjerenja pri temperaturama od 24 °C, 37 °C i 50 °C, dok je utjecaj koncentracije NaCl otopine ispitan provođenjem mjerenja u 0,1 %, 0,9 % i 1,5 % NaCl otopini pri pH = 7,4 i T = 37 °C.

Ispitivanja vremenske ovisnosti potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlNi legure u 0,9 % NaCl otopini pri temperaturama elektrolita od 24 °C, 37 °C i 50 °C provedena bilježenjem potencijala svakih 30 sekundi u vremenskom periodu od 60 minuta i prikazana je na slici 21. Vidljivo je da u početnom vremenskom periodu odmah po uranjanju elektrode u elektrolit dolazi do negativiranja potencijala otvorenog strujnog kruga nakon čega slijedi njegovo pozitiviranje. Ovaj trend primijećen je kod svih ispitivanih temperatura elektrolita. Nakon 60 minuta nisu primijećene značajnije razlike u vrijednostima potencijala otvorenog strujnog kruga za CuAlNi leguru pri različitim temperaturama otopine.

Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlNi legure u 0,1 %, 0,9 % i 1,5 % NaCl otopini (pH = 7,4 i T = 37 °C) prikazana je na slici 22.

Vidljivo je da koncentracija elektrolita značajno utječe na vrijednost potencijala otvorenog strujnog kruga legure CuAlNi te da s povećanjem koncentracije kloridnih iona vrijednosti potencijala postaju sve negativnije.

Odmah po završetku mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga, napravljena su mjerenja metodom linearne polarizacije u uskom području potencijala oko potencijala otvorenog strujnog kruga, a rezultati ispitivanja prikazani su na slikama 23 i 24. Na slici 23, koja prikazuje linearne dijelove polarizacijskih krivulja za CuAlNi leguru u 0,9 % NaCl otopini pri pH = 7,4 i različitim temperaturama elektrolita, vidljivo je da povećanjem temperature elektrolita dolazi do smanjenja nagiba linearnih djelova krivulja, što ukazuje na smanjenje vrijednosti polarizacijskog otpora. Kako je polarizacijski otpor mjera korozijske otpornosti materijala to znači da povećanjem temperature dolazi do intenzivnije korozije legure. Slično zapažanje primijećeno je i kod ispitivanja utjecaja koncentracije elektrolita (slika 24) gdje je utvrđeno da povećanje koncentracije elektrolita dovodi do smanjenja linearnih djelova krivulja. Na slici se također može vidjeti značajna razlika u vrijednostima područja potencijala u kojima su izvršena mjerenja, što je posljedica negativiranja potencijala otvorenog strujnog kruga s povišenjem koncentracije elektrolita. Iz nagiba linearnih djelova krivulja određene su vrijednosti polarizacijskog otpora i prikazane u tablici 3.

Tablica 3. Vrijednosti polarizacijskog otpora određene iz elektrokemijskih mjerenja

Uvjeti	P / cm ²	E _{kor} / V	R _p / kΩ	R _p / kΩ cm ²
24°C; 0,9% NaCl	1,56	-0,350	16,910	26,379
37°C; 0,9% NaCl	1,35	-0,352	8,505	11,484
50°C; 0,9% NaCl	1,0	-0,352	2,306	2,306
37°C; 0,1% NaCl	1,2	-0,255	13,070	15,684
37°C; 1,5% NaCl	0,9	-0,380	5,754	5,178

Potenciodinamička polarizacijska mjerenja provedena su u širokom području potencijala, od -250 mV prema potencijalu otvorenog strujnog kruga do 0,7 V u odnosu na potencijal referentne elektrode a rezultati ispitivanja za CuAlNi leguru prikazani su na slikama 25 i 26. Na slici 25 prikazane su potenciodinamičke polarizacijske krivulje za CuAlNi leguru u 0,9 % NaCl otopini pri temperaturama elektrolita od 24 °C, 37 °C i 50 °C. Oblik polarizacijskih krivulja gotovo je isti pri svim ispitivanim temperaturama elektrolita što

ukazuje na identično ponašanje legure. Povećanje temperature dovodi do povećanja katodnih i anodnih gustoća struja dok se korozijski potencijal ne mijenja, što ukazuje na intenzivniju koroziju pri višim temperaturama elektrolita.

Na slici 26 prikazane potenciodinamičke polarizacijske krivulje za CuAlNi leguru u 0,1 %, 0,9 % i 1,5 % NaCl otopini pri $T = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$. Iz slike je vidljivo različito anodno ponašanje CuAlNi legure u 0,1 % NaCl otopini u odnosu na ispitivanja provedena u 0,9 % i 1,5 % NaCl otopini, kod kojih se na anodnim granama polarizacijskih krivulja mogu uočiti tri odvojena područja: linearno Tafelovo područje, pseudopasivno područje i područje u kojem dolazi do porasta gustoće struje.⁽²⁶⁾ Prema literaturi^(26,27-29), u linearnom Tafelovom području dolazi do otapanja bakra i formiranja topljivog CuCl_2^- kompleksa, u aktivno-pasivnom području dolazi do smanjenja gustoće struje zbog formiranja teško-topljivih korozijskih produkata na površini sastavljenih od bakrovih oksida i klorida,^(26,29,30) uz prisustvo i sloja aluminijskog oksid/hidroksida⁽²⁶⁾, dok u trećem području, koje je karakterizirano ponovnim rastom anodne gustoće struje što ukazuje da nastali površinski spojevi ne predstavljaju pravi kompaktni zaštitni film, nastavlja se otapanje legure stvaranjem topljivih Cu(II) spojeva.⁽³⁰⁾ Na anodnom dijelu polarizacijske krivulje CuAlNi legure u 0,1% NaCl otopini pseudopasivno područje se javlja na znatno pozitivnijim vrijednostima potencijala (oko 0,5 V) kod kojih već dolazi do ponovnog porasta anodnih gustoća struja na krivuljama dobivenim mjerenjima pri višim koncentracijama klorida. Do ove razlike dolazi zbog niske koncentracije kloridnih iona uslijed čega su korozijski procesi znatno manji. Iz polarizacijskih krivulja određeni su korozijski parametri koji su prikazani u tablici 4.

Tablica 4. *Korozijski parametri određeni iz potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja*

Uvjeti	$i_{\text{kor}} / \mu\text{A cm}^{-2}$	$E_{\text{kor}} / \text{V}$
24°C; 0,9% NaCl	1,67	-0,266
37°C; 0,9% NaCl	2,0	-0,347
50°C; 0,9% NaCl	2,3	-0,347
37°C; 0,1% NaCl	1,26	-0,265
37°C; 1,5% NaCl	2,6	-0,352

Iz tablice je vidljivo da s povećanjem temperature elektrolita kao i s povećanjem koncentracije kloridnih iona dolazi do porasta gustoće korozijske struje tj. do intenzivnije korozije CuAlNi legure.

Nakon elektrokemijskih ispitivanja elektrode su ultrazvučno obrađene u deioniziranoj vodi, osušene te im je površina snimljena u makro modu pomoću aparata Canon Ixus 1000, a zatim i uz pomoć svjetlosnog mikroskopa uz uvećanje od 50 puta. Rezultati ispitivanja prikazani su na slikama 27 – 31. Na svim elektrodama vidljiva je pojava intenzivne jamičaste korozije osim na elektrodi koja je bila izložena 0,1 % NaCl otopini, a na čijoj površini nije bilo jamica. Vidljivo je da se korozijsko razaranje elektrode povećava s povećanjem temperature elektrolita kao i s povećanjem njegove koncentracije.

Detaljnije informacije o stanju površine elektroda nakon elektrokemijskih mjerenja dobivene su ispitivanjem pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa dok je elementarni sastav utvrđen metodom difrakcije rendgenskih zraka, a rezultati su prikazani slikama 32-35. Na SEM snimkama vidljiva su značajna oštećenja površine uzrokovana korozijom u kloridnom elektrolitu, koja su izražajnija na elektrodama koje su bile izložene većim koncentracijama kloridnih iona. EDS analiza je pokazala prisustvo Cu, Cl i O kao dominantnih elemenata na površini iz čega se može zaključiti da se površinski korozijski produkti uglavnom sastoje od bakrova oksida i klorida.

4. ZAKLJUČCI

- Povećanjem koncentracije klorida u otopini dolazi do negativiranja potencijala otvorenog strujnog kruga za CuAlNi leguru, dok se povećanjem temperature elektrolita potencijal otvorenog strujnog kruga značajnije ne mijenja.
- Povećanjem temperature elektrolita kao i koncentracije kloridnih iona smanjuje se vrijednost polarizacijskog otpora te povećava gustoća korozijske struje što ukazuje na intenzivnije odvijanje korozijskih procesa.
- Makro snimke površine elektroda nakon polarizacijskih mjerenja digitalnim fotoaparatom te optičkim mikroskopom uz uvećanje od 50 puta pokazuju da u 0,1 % otopini ne dolazi do jamičaste korozije, dok kod viših koncentracija NaCl dolazi do pojave jamičaste korozije na površini. S povećanjem temperature elektrolita rastu oštećenja na površini elektroda uslijed odvijanja intenzivnije korozije.
- SEM snimke površine CuAlNi elektroda pokazuju da s povišenjem koncentracije elektrolita dolazi do intenzivnijeg korozijskog napada na leguru. EDS analiza površine ukazala je da je dominantan postotak bakra, klora i kisika na površini, što ukazuje na formiranje bakrova oksida i klorida kao glavnih korozijskih produkata na površini. Prisustvo malog postotka aluminija ukazuje na njegovu raspodjelu u obliku aluminijeva oksida i klorida u površinskom sloju.

5. LITERATURA

1. *L. M. Schetky*, Shape- Memory Alloys, Sci. Am. 241 (1979) 74-82.
2. *A. Vračan*, analiza prijelomnih površina CuAlNi legura s prisjetljivosti oblika, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2017.
3. *I. Škrinjarić*, utjecaj toplinske obrade na mehanička svojstva CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2017.
4. *M. Šoše*, NiTi legure s efektom prisjetljivosti oblika, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2012.
5. *M. Šoše*, ispitivanje korozijskog ponašanja CuAlNi legure u 0.9 % NaCl otopini, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2014.
6. *I. Gotovac*, ispitivanje korozije legure Cu₁₃Al₂, 5Ni₂, 5Mn u NaCl otopini, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2017.
7. *Texas A&M Smart Lab*, „Introduction to Shape Memory Alloys“, <http://smart.tamu.edu/overview/overview.html> , 2006.
8. *I. Ivanić*, slitine s prisjetljivosti oblika (I.dio): najznačajnija svojstva, Kem. Ind. **63** (9-10) 323-330 (2014).
9. *R. Murray*, Initial Experience in Humans with a New Retrievable Inferior Vena Cava Filter, Radiology, **225** (2002) 835-844.
10. *K. Worden. W. A. Bullough. J. Haywood*, The smart approach- An introduction to smart technologies, World Scientific Publishing, USA, 2003., 109-135.
11. *I. Ivanić*, slitine s prisjetljivosti oblika (II.dio):podjela, proizvodnja i primjena, Kem. Ind. **63** (9-10) 331-344 (2014).
12. *D. Čudina*, utjecaj koncentracije kloridnih iona na korozijsko ponašanje CuAlNi legure. Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2016.
13. *T. Vuković*, Mikrostrukturna karakterizacija Cu-Al-Mn-Ni legure s prisjetljivosti oblika, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2017.
14. *E. Stupnišek-Lisac*, korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
15. *I. Esih, Z. Dugi*, Tehnologija zaštite od korozije, Školska knjiga, Zagreb 1990.

16. *I. Esih*, Osnove površinske zaštite, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2003.
17. *M. Stern, A. L. Geary*, Electrochemical polarization – a theoretical analysis of the shape of polarization curve, *J. Electrochem. Soc.*, **104** (1957) 56.
18. *M. Stern*, Corrosion, A method for determining corrosion rates from linear polarization data, **14** (1958) 440.
19. *O`M. Bockris, A.K.N. Reddy*, Modern Electrochemistry, vol.2, Plenum Press, New York, 1970.
20. *I. Ivanić*, Utjecaj toplinske obrade na mikrostrukturu i svojstva CuAlNi legure s prisjetljivošću oblika, Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak 2017.
21. *S. Kožuh*, Utjecaj toplinske obrade na svojstva i mikrostrukturu zavarenog austenitnog nehrđajućeg čelika, Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2008.
22. *F. Orbanić*, Utjecaj termičkog popuštanja na otpornost metalnih stakala, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno matematički fakultet, Zagreb, 2014.
23. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Melt_spinning (20. 3. 2018.)
24. URL: https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/iss/kap_8/advanced/a8_4_1.html (20. 3. 2018.)
25. *B. Karpe, B. Kosec, M. Bizjak*, Modeling of heat transfer in the cooling wheel in the melt-spinning process, *JAMME* **46** (2011) 88-94.
26. *M. Gojić, L. Vrsalović, S. Kožuh, A. Kneissl, I. Anžel, S. Gudić, B. Kosec, M. Kliškić*, Electrochemical and microstructural study of Cu-Al-Ni shape memory alloy, *J. Alloy. Compd.* **509** (2011) 9782-9790.
27. *G. Kear, B. D. Barker, F. C. Walsh*, Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media—a critical review, *Corros. Sci.* **46** (2004) 109-135.
28. *A. M. Alfantazi, T. M. Ahmed, D. Tromans*, Corrosion behavior of copper alloys in chloride media, *Mater. and Design* **30** (2009) 2425-2430.
29. *A. V. Benedetti, P. T. A. Sumodjo, K. Nobe, P. L. Cabot, W. G. Proud*, Electrochemical studies of copper, copper-aluminium and copper-aluminium-silver alloys: impedance results in 0.5 M NaCl, *Electrochim. Acta* **40** (1995) 2657-2668.

30. *J. M. Gomez de Salazar, A. Soria, M. I. Barrena*, Corrosion behaviour of Cu-based shape memory alloys, diffusion bonded, *J. Alloy Compd.* **387** (2005) 109-114.